

PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO IMPURIFICADAS CON ALUMINIO Y FLÚOR PREPARADAS POR SOL-GEL

THIN FILMS OF ZINC OXIDE DOPED WITH ALUMINUM AND FLUORIDE PREPARED BY SOL-GEL

Salvador Tirado¹

(1) Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Edificio 9, U.P. 'A.L.M.',
San Pedro Zacatenco, C.P. 07738, México, D.F. – México
(e-mail: tirado@esfm.ipn.mx)

Recibido: 29/03/2011 - Evaluado: 19/05/2011 - Aceptado: 05/07/2011

RESUMEN

Se han fabricado películas delgadas de óxido de cinc impurificadas con aluminio y flúor (ZnO:Al:F), mediante el proceso de sol-gel y la técnica de inmersión repetida. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio sodo-cálcico. Se ha estudiado el efecto del envejecimiento del sol y el espesor de las películas sobre estructura, morfología, propiedades ópticas y eléctricas. Películas policristalinas ZnO:Al:F resultaron con orientación preferencial del plano (002). Resultó un tamaño de cristal para las películas en el rango de 18-39 nm. En las mejores películas se registraron valores de 5×10^{-1} y $12 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ para la resistividad. Las películas presentaron una transmitancia de 75 a 85%. De los espectros UV se evaluó un ancho de banda de 3.31 a 3.34 eV para las películas. Las películas ZnO:Al:F al 0.5% at., presentan propiedades físicas y químicas tales, que podrían aplicarse en celdas solares en tecnología de película delgada.

ABSTRACT

Thin films of zinc oxide doped with aluminum and fluoride, ZnO:Al:F which were manufactured by sol-gel process and repeated immersion technique. The films were deposited on soda-lime glass substrates. The effects of aging from the sun and the thickness of the films on the structure, morphology and optical and electrical properties of the films have been studied. The ZnO:Al:F at.% films were crystalline with a preferential orientation in the plane (002). It turned a crystal size for the films in the range of 18-39 nm. In the best films values of 5×10^{-1} and $12 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ for the resistivity were registered. The films showed a transmittance of 75 to 85%. From the UV spectra of the films, a bandwidth of 3.31 to 3.34 eV was evaluated. The ZnO:Al:F at 0.5 at.% films, have such physical and chemical properties, that could be applied in solar cells thin film technology.

Palabras clave: óxido de cinc; películas delgadas; sol-gel; recubrimiento por inmersión
Keywords: zinc oxide; thin films; sol-gel; dip coating

INTRODUCCIÓN

Óxidos metálicos en películas delgadas como ZnO y SnO₂ presentan propiedades importantes tanto para estudios como para investigación, debido a varias aplicaciones en el entorno industrial como en tecnología. Son semiconductores tipo n con buenas propiedades conductoras y un ancho de banda de 3.3 eV (ZnO) (Bao *et al.*, 1998; Aslan *et al.*, 2004) y 3.7 eV para SnO₂ (Cerdá *et al.*, 2006). Varias propiedades de las películas ZnO (Natsume & Sakata, 2000) se pueden modular y mejorar ya sea por tratamientos térmicos y/o impurificando con diversos elementos, como las propiedades eléctricas y ópticas, entre otras (Stoica *et al.*, 1999; Kamalasanan & Chandra, 1996; Ferreira & Darbello, 1999; Chen, 2001; Ohishi, 2003; Olvera *et al.*, 2000; Haga *et al.*, 2001; Tirado-Guerra *et al.*, 2006; Maldonado *et al.*, 2010; Maldonado *et al.*, 2009; Aegerter *et al.*, 2004; Valle *et al.*, 2004; Tang & Cameron, 1994; Alam & Cameron, 2001; Altamirano-Juárez *et al.*, 2004; Sucheá *et al.*, 2006; Stamatakis *et al.*, 2009; Thomas *et al.*, 2008; Yoo *et al.*, 2005; Teleki *et al.*, 2008; Kaid & Ashour, 2007). Las películas se pueden emplear como electrodos conductores transparentes, así como sensores de gases venenosos y tóxicos que se encuentran en la industria y el hogar (Kaid & Ashour, 2007; Kennedy *et al.*, 2005; Srivastava *et al.*, 2007; Shinde *et al.*, 2007). Son semiconductores que tienen grandes ventajas en diversas aplicaciones que reemplazan al óxido de indio, sobre todo por su bajo costo (Stoica *et al.*, 1999; Kamalasanan & Chandra, 1996). Mediante el proceso de sol-gel se han preparado películas de ZnO con buenas propiedades (Aslan *et al.*, 2004; Kamalasanan & Chandra, 1996; Lee & Park, 2005; Lee & Park, 2003), pero películas para su aplicación como electrodos transparentes son las de ZnO impurificadas con Al principalmente (Ferreira & Darbello, 1999; Valle *et al.*, 2004; Tang & Cameron, 1994; Alam & Cameron, 2001; Yoo *et al.*, 2005). Por otra parte, Ga, In, etc, también son utilizados (Stoica *et al.*, 1999; Ferreira & Darbello, 1999; Olvera *et al.*, 2000; Valle *et al.*, 2004; Tang & Cameron, 1994; Alam & Cameron, 2001). Películas de ZnO impurificadas con Al y F ó Zr (Tirado *et al.*, 2006; Maldonado *et al.*, 2010; Maldonado *et al.*, 2009) se han reportado y elaborado tanto por rocío químico como por el proceso de sol-gel (Olvera *et al.*, 2000; Haga *et al.*, 2001; Tirado *et al.*, 2006; Shinde *et al.*, 2007) con potenciales aplicaciones como electrodos transparentes. Un amplio rango de valores en resistividad de películas delgadas, 2.1×10^7 a $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, ha sido reportado, lo que depende del proceso y método de preparación (Alam & Cameron, 2001; Kaid & Ashour, 2007). El proceso de sol-gel y la ruta de 2-metoxietanol y monoetanolamina para preparar películas de ZnO ha sido utilizado (Lee & Park, 2005; Lee & Park, 2003), entre otros (Tirado *et al.*, 2006; Maldonado *et al.*, 2010). Este método se utiliza en este trabajo, donde parámetros experimentales como envejecimiento del sol y espesor de las películas, buscan mejorar las propiedades de las películas delgadas de ZnO impurificadas con Al y F al 0.5% at., para cada impurificante, ZnO:Al:F 5% at., que se prepararon por el proceso sol-gel y la técnica de inmersión repetida. Las películas se caracterizaron en su estructura, morfología, propiedades eléctricas y ópticas. Las propiedades que presentaron las películas permitirían aplicarse como electrodos transparentes y/o ventanas en tecnología de celdas solares en película delgada. Los efectos sobre las propiedades de las películas, del envejecimiento del sol y del espesor de las mismas, se reportan en este estudio.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el crecimiento de películas delgadas de ZnO:Al:F sobre sustratos de vidrio sodo-cálcico, se empleó el proceso sol-gel y el método de inmersión repetida. Se partió de acetato de cinc dihidrato [$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] y preparó una solución a 0.6M transparente a temperatura ambiente, de 2-metoxietanol [$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$] (Sigma-Aldrich) y monoetanolamina [$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{NH}_2$] (Baker) (MEA) agitando magnéticamente. Igualmente, se prepararon soluciones de nitrato de aluminio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] y de fluoruro de amonio [FH_4N] en metanol a temperatura ambiente; dichas soluciones se emplearon para impurificar la solución de cinc en la relación de [Al], [F]/[Zn] = 0.5% para cada impurificante. La relación de cinc a MEA fue 1:1.

La solución final de la mezcla se agitó durante 1 hr y se dejó reposar en un cuarto oscuro por tres y diecisiete días. Dicho sol se usó para los recubrimientos en el crecimiento de las películas delgadas de ZnO:Al:F, empleando un equipo hecho en casa, es decir, una interface conectada a una computadora controlada con un software escrito en C++, que regula la velocidad de inmersión y de remoción del sustrato de la solución a

temperatura ambiente. Después de cada inmersión en un horno con aire y a cierta temperatura, los disolventes son evaporados y así se va formando capa a capa el polímero que constituirá la película.

El método de inmersión repetida consiste en sumergir el sustrato en la solución, para luego retirarlo a una velocidad constante de 2.3 cm/min. Acto seguido se aplica un proceso de secado en un horno a 250°C en aire durante 10 minutos para evaporar los solventes, así como eliminar los compuestos orgánicos presentes. Este proceso se repite hasta lograr el espesor de la película deseado. Una vez logrado el espesor de la película ZnO:Al:F, ésta se somete a un tratamiento térmico en aire a 400°C durante 1 hr. Películas a 5, 8 y 11 inmersiones fueron depositadas sobre sustratos de vidrio sodo-cálcico, obteniendo películas con tres espesores diferentes, y dos series de las mismas, a tres (M3) y a diecisiete días (M17) de envejecimiento de la solución de partida.

La estructura de las películas se estudió por difracción de rayos x (DRX) usando una fuente de cobre, CuK α 1 ($\lambda=0.15406$ nm). La morfología superficial de las películas se estudió por microscopia electrónica de barrido (MEB) y por microscopia de fuerza atómica (MFA), en modo de contacto. El espesor de película fue evaluado por perfilometría. La transmitancia óptica, el ancho de banda del semiconductor y del índice de refracción n , se determinaron del estudio por espectroscopia UV-vis. La resistencia eléctrica de las películas se midió utilizando un multímetro Keithley modelo 2001 en la técnica de dos puntas y para la de cuatro puntas se usó un equipo Veeco.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como variables experimentales se tomaron el tiempo de envejecimiento del sol de partida y los espesores de las películas delgadas ZnO:Al:F al 0.5% at.. Se depositaron dos grupos de películas sobre sustrato de vidrio sodo-cálcico a 5, 8 y 11 inmersiones. El grupo a tres días M3 consta de tres muestras: 205, 370 y 490 nm en espesor y el grupo a diecisiete días M17 lo forman las tres muestras: 316, 489 y 683 nm en espesor. Los espesores de las películas se determinaron por perfilometría al formar en la película respectiva, un escalón con HCl diluido en agua al 10%.

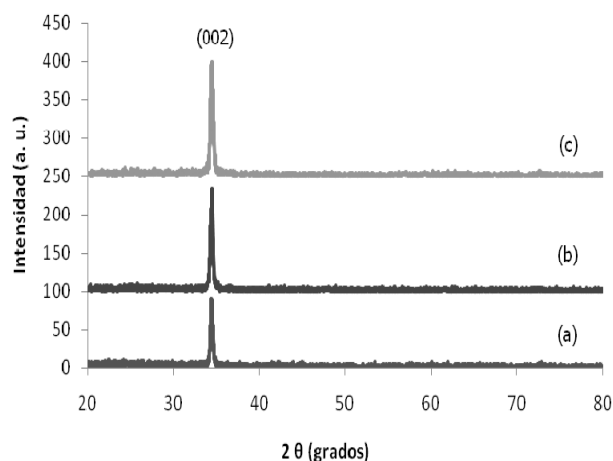


Fig.1: Patrones de difracción DRX de muestras a tres días (M3) de envejecimiento del sol de partida para tres espesores, de menor a mayor: (a), (b) y (c).

Los patrones de difracción DRX de las películas ZnO:Al:F presentaron una estructura hexagonal ZnO (JCPDS 36-1451). Los patrones DRX de las muestras M3 se presentan en la Figura 1 y los de las muestras M17 en la Figura 2. De algunos difractogramas se pueden identificar picos de difracción en 31.4, 34.5 y 34.67° para la posición angular 2θ ; dichas posiciones se asocian a los planos (100), (002) y (101) respectivamente, según carta mencionada. El plano (002) indizado como referencia, presenta un crecimiento preferencial en todos los

difractogramas de las series de muestras M3 y M17. Las muestras M3 resultaron más cristalinas que las M17, ya que la intensidad del pico de difracción del plano (002) es mayor en las muestras M3, que los correspondientes en las muestras M17. Los planos (100) y (101) se logran definir en la Figura 2c. Lo ruidoso de los patrones DRX en la Figura 2 y la poca intensidad de los picos de difracción, podrían reflejar el mayor envejecimiento del sol precursor, sin embargo la intensidad se incrementa con el número de inmersiones. Los patrones DRX en la Figura 1 de las muestras M3, son más limpios y el pico del plano (002) presenta una mayor intensidad para las muestras a tres días (mayor cristalinidad), aunque no se definen los otros picos; con rayos x no se resolvió la presencia del Al ni del F en ningún caso. La solución joven a tres días presenta mejores condiciones de crecimiento del plano (002) perpendicular a la superficie de las muestras. Conforme el número de inmersiones se incrementa, la población de cristales en esa dirección crece y como consecuencia, la intensidad del pico de difracción del plano (002) en los difractogramas aumenta. El tamaño de cristal se estimó del pico principal del plano (002) a partir de la fórmula de Debye-Scherrer, $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, λ es la longitud de onda de la línea CuK α 1 ($\lambda = 0.15406$ nm), θ es el ángulo de difracción de Bragg y β es el ancho medio del pico de difracción en radianes. Se encontraron para D, valores de 18 a 39 nm en ambos tipos de muestras.

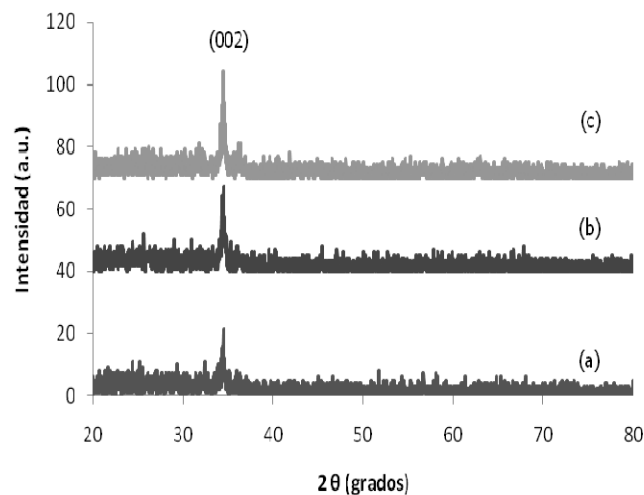


Fig.2: Patrones de difracción DRX de muestras a diecisiete días (M17) de envejecimiento del sol de partida para tres espesores, de menor a mayor: (a), (b) y (c).

Los efectos, tanto del espesor de película como del tiempo de envejecimiento del sol sobre la morfología superficial de las películas ZnO:Al:F se estudiaron empleando las microscopías MEB y MFA en las muestras M3 y M17. Imágenes MFA representativas de las muestras M3 y M17 se muestran en las Figuras 3 y 4, a escalas diferentes, respectivamente. De las imágenes se obtuvieron los valores promedios del tamaño de grano: 36, 40, 39 y 37.6, 37 nm de las muestras M3 y M17, respectivamente (excepto para la muestra 683 nm). La morfología superficial es bastante diferente en ambos casos, tomando en cuenta la diferencia de escalas. En la muestra con 5 inmersiones en M3, se puede observar una superficie lisa y una densidad de granos redondos similares en tamaño y sin espacios vacíos. Crecimientos de bastones inclinados respecto a la normal se presentan en una morfología con amplios poros que se observan en la Figura 4(a), así como también aglomerados (0.2 a 0.8 micras de tamaño) en la muestra a 5 inmersiones de M17. Se observan grandes aglomerados con estructura y subestructura de granos finos y sin poros, en la película a 8 inmersiones en M17 (Figura 4b).

En muestras a 11 inmersiones en M3, se presentan largas montañas (> 3 micras) y sección transversal de una micra, así como valles; se registran aglomerados de media micra en tamaño y una baja densidad de poros (no se presenta imagen de la muestra 683 nm).

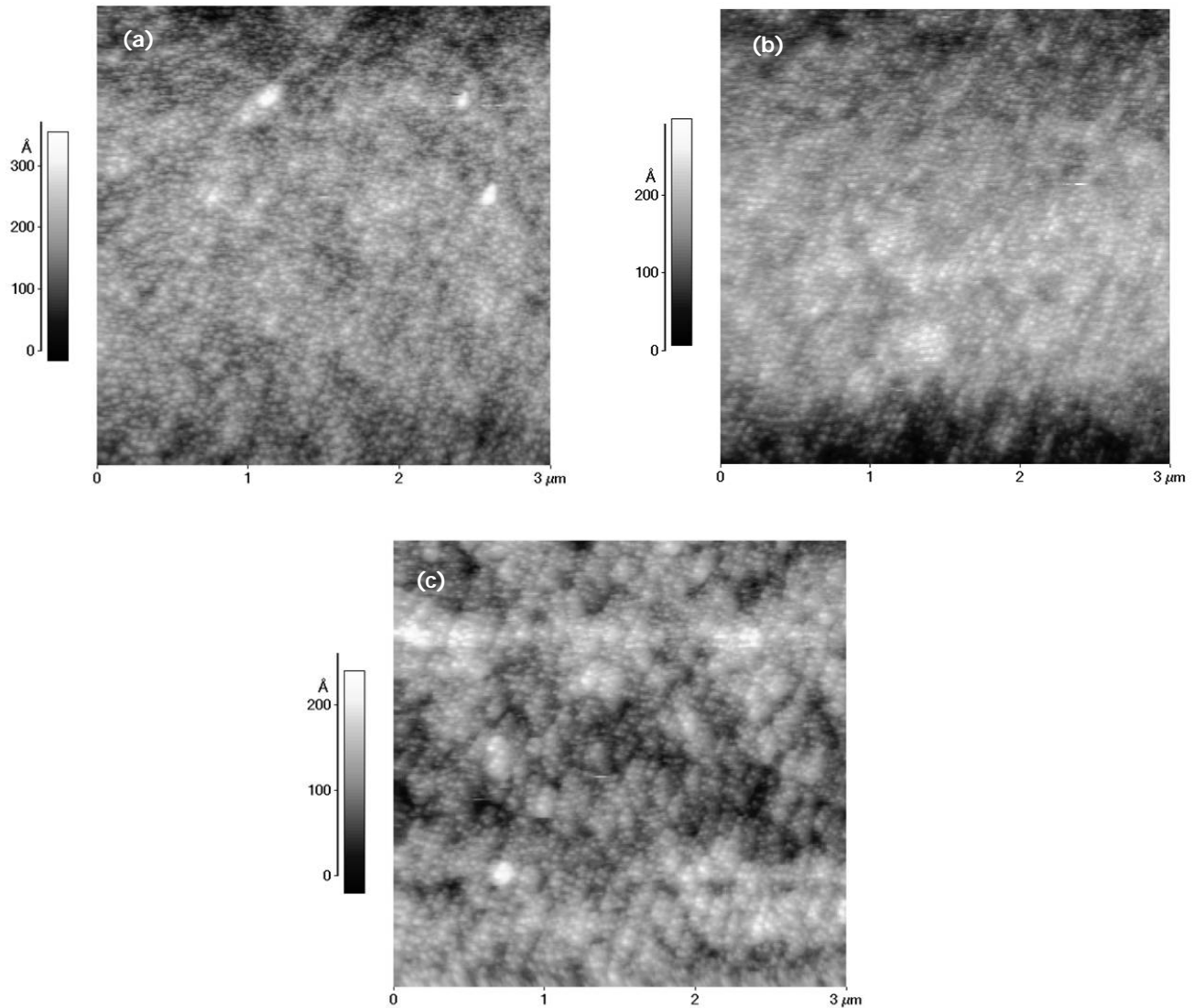


Fig.3: Imágenes MFA de muestras M3 a diferentes espesores: (a) 205, (b) 370 y (c) 490 nm.

Las micrografías registradas por MEB para ambas series de muestras, M3 y M17, presentan características que no se encuentran reportadas en la literatura. Se presentan micrografías representativas de las muestras de M3 (Figura 5a) y de M17 (Figura 5b). Una alta densidad de formaciones de cuerdas entrecruzadas, sin ninguna tendencia en orientación, se distribuyen sobre una morfología superficial granulada en la película con 205 nm de espesor (Figura 5a); formaciones similares se presentan en la película a 316 nm en espesor, aunque una mayor densidad de cuerdas finas con menor longitud y diámetro se pueden observar (Figura 5b). Cierta concordancia se encuentra entre los registros por MEB y MFA de las características morfológicas de las películas.

La resistencia de las muestras M3 y M17, de soluciones envejecidas a tres y a diecisiete días, se investigó y se midió con las técnicas de dos y de cuatro puntas. La resistencia en las muestras se midió antes y después de ser recocidas a 400°C por 45 minutos en vacío; la resistividad de las muestras se evaluó después del tratamiento térmico. Para muestras tal y como se prepararon a tres días (M3), se midieron las resistencias en promedio de 1.80, 0.88 y 0.87 MΩ y 45, 16 y 11 kΩ después del tratamiento térmico, respectivamente. La resistividad de

$5.0 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$, se midió en la muestra a 490 nm. Se midió un valor promedio de $1.5 \text{ M}\Omega$ en resistencia para muestras M17 sin tratamiento y de 53, 50 y 20 $\text{k}\Omega$ en muestras con tratamiento, respectivamente; se obtuvo una resistividad de $12.0 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ para estas muestras. En general, la resistencia de las películas disminuye conforme el espesor de las mismas se incrementa. Probablemente las películas se van compactando con el incremento en el número de inmersiones en el proceso de depósito y por ello la resistencia disminuye.

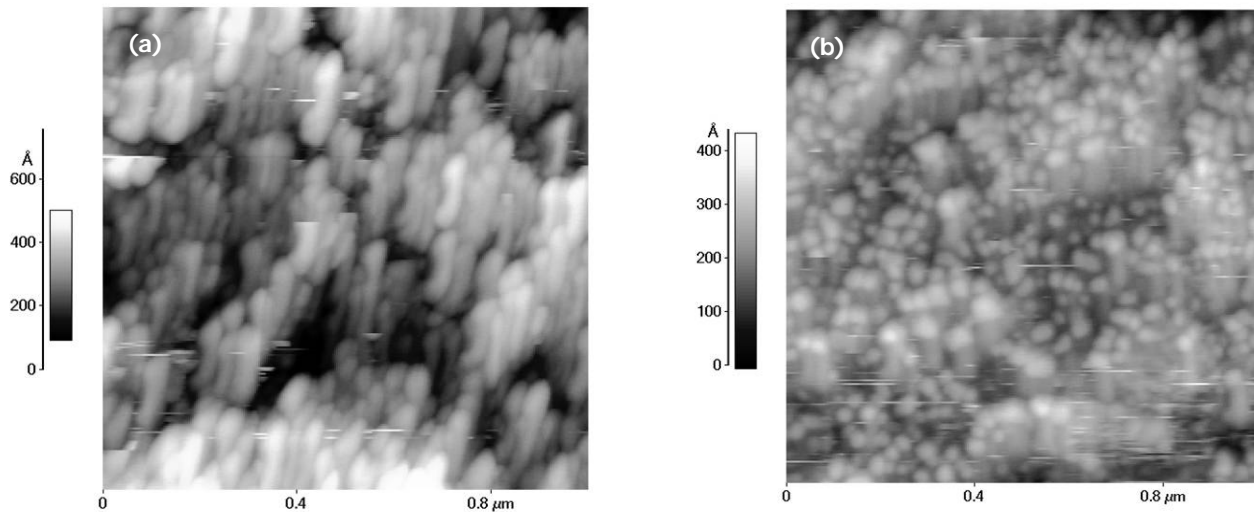


Fig.4: Imágenes MFA de dos muestras M17 a diferentes espesores: (a) 316 y (b) 489 nm.

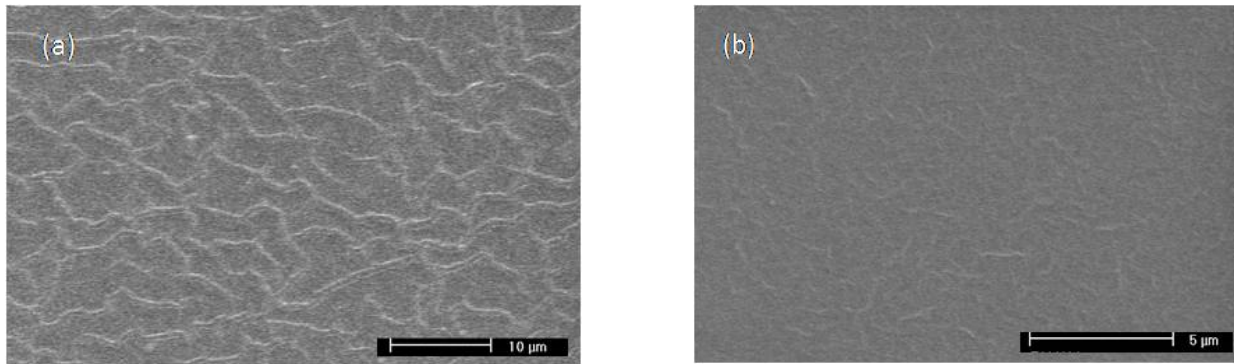


Fig.5: Micrografías MEB representativas: (a) 205 nm para muestra a tres días y (b) 489 nm para muestra a diecisiete días.

Espectros de transmitancia UV-vis representativos de las muestras ZnO:Al:F, registrados de 350 a 1100 nm en longitud de onda para muestras de M3 y M17, se presentan en la Figura 6a y 6b, respectivamente. El efecto de interferencia de capa, en el proceso de crecimiento y formación de las películas delgadas se presenta en todas las películas. Una rápida caída se presenta con la absorción alrededor de los 470 nm para el conjunto de espectros de muestras en M3 y M17. Se registró una transmitancia en el orden de 85% para el intervalo de 470 a 1100 nm, sobre todo para las películas delgadas; en la película de mayor espesor la transmitancia fue del 75%, como el caso de la Figura (6b). De una porción de datos en la región de cruce con el eje horizontal, y al graficar $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$, con α el coeficiente de absorción óptica y $h\nu$ la energía de los fotones incidentes, y al extrapolar con el eje de los fotones (Kaid & Ashour, 2007; Valle *et al.*, 2004), se evaluó el ancho de banda prohibida del semiconductor (E_g). El ancho de banda E_g de las películas se encontró de 3.32 a 3.34 eV. A partir de datos de los espectros UV-vis y la dependencia del índice de refracción n de la reflectancia R de las películas,

se graficó n contra la longitud de onda, de donde se encontró para n valores de 3.0 a 1.4; a partir de los 400 nm se mantiene el mínimo valor.

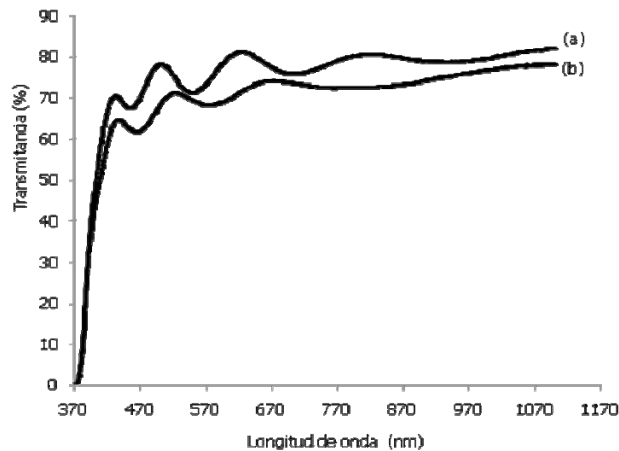


Fig.6: Espectros UV-vis de transmisión óptica representativos en películas delgadas de ZnO:Al:F para (a) 490 y (b) 683 nm en espesor.

Las muestras M3 resultaron más cristalinas (Figura 1) que las M17 (Figura 2) donde los patrones DRX en este último caso son más ruidosos y con menor intensidad de los picos principales de difracción (como el plano (002)), cuya posición es la que se reporta para el ZnO; la red no presenta deformación (Stamataki *et al.*, 2009; Hammond, 2001). La intensidad crece conforme aumenta el espesor de las películas. Significando que el aluminio sustituye al cinc en la red hexagonal (Kaid & Ashour, 2007; Tang & Cameron, 1994; Alam & Cameron, 2001) y que el flúor sustituye al oxígeno (Ratheesh *et al.*, 2005), aumentando así los portadores de carga y que como se ve más adelante, la disminución en la resistencia de las películas. En muestras M17 se encontraron pequeños desplazamientos para el pico del plano (002); tales posiciones angulares se asocian a una red con diferentes estados de deformación (Stamataki *et al.*, 2009; Hammond, 2001). El tamaño de cristal mostraría las condiciones experimentales de crecimiento de las películas ZnO:Al:F al 0.5% at., por inmersión repetida y el proceso sol-gel. En películas ZnO:Al a 477 nm en espesor y con el mismo método aquí usado (Bel Hadj-Tahar, 2005) se encuentran tamaños de cristal de 39 nm al impurificar con 0.3 y 0.7% de aluminio. Valores similares se reportan en este trabajo.

De la morfología de los registros por MFA de las muestras M3 y M17, se determinan la distribución de granos, su forma y tamaño. Se obtuvieron 40 nm, aproximadamente, para el tamaño de grano de las películas; los crecimientos de aglomerados impiden estimar el tamaño de grano en la muestra de mayor espesor de la serie M17. El estudio por MEB de las películas de ZnO:Al:F al 0.5% at. en Al y F, muestra una morfología de grano fino y formaciones de cuerdas superficiales interconectadas a través de toda la superficie de las micrografías de las películas, con diferencias que se muestran en la Figura 5a y b. Tal tipo de película y sus formaciones no se encuentran reportadas en la literatura; las películas presentaron muy buenas propiedades físicas. El tamaño del grano redondeado del orden de los 40 nm obtenido para las películas M3 y M17 del estudio por MFA que se obtiene en este trabajo, ha sido reportado en otros estudios (Yoo *et al.*, 2005).

Tal y como se prepararon las muestras, éstas resultaron muy resistivas, pero con el tratamiento térmico a 400°C por 45 minutos en vacío, se lograron resistencias del orden de $k\Omega$, resistencias de películas que resultan apropiadas para poder emplearse como electrodos. La resistencia disminuye al aumentar el espesor de la película. Las películas de un sol joven presentan los mejores valores; igualmente la resistividad resultó mejor para estas películas. Tanto el espesor de película como el envejecimiento del sol de partida influyen en el valor

de la resistencia y resistividad de las muestras ZnO:Al:F 0.5% at., pero es el tratamiento térmico el factor que mayormente afectó las propiedades eléctricas de las muestras.

La incorporación de Al y F en la red de las películas ZnO:Al:F modula las propiedades eléctricas de éstas al incrementar la concentración de portadores de carga (Maldonado *et al.*, 2010; Altamirano-Juárez *et al.*, 2004; Tang & Cameron, 1994; Alam & Cameron, 2001; Ratheesh *et al.*, 2005). La morfología de las películas se modifica conforme crece el espesor y con ello las propiedades eléctricas y ópticas de las mismas. La resistencia de las películas en ambas series disminuyó conforme se crecieron, pero resultó menor en la serie M3 por ser más cristalinas, y posiblemente mayor en las muestras M17 que son menos cristalinas, porosas y con mayor espesor, cuyos defectos y deformaciones superficiales, pueden marcar las diferencias en las propiedades eléctricas y ópticas que presentan (Stamataki *et al.*, 2009; Hammond, 2001); otro factor resultó ser el tamaño de cristal en la película (DRX), que tiende a disminuir conforme crece el espesor de las mismas y cuya tendencia se observa en ambas series. La barrera de potencial entre granos disminuye al disminuir el tamaño de cristal, aunque el número de fronteras de grano aumente, mismas que actúan como centros dispersores de portadores de carga (Alam & Cameron, 2001; Thomas *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2005) modulando las propiedades eléctricas de las muestras; las muestras M17 presentaron más poros y defectos que son congruentes con las propiedades eléctricas que presentan las muestras de esta serie.

Un factor de transmisión del orden de 85% de 470 a 1100 nm se encontró para las mejores películas; para la muestra a 683 nm resultó del orden de 75%, como podría esperarse. Mejorando las condiciones de depósito, las concentraciones de los impurificantes, por ejemplo, se podría mejorar el factor de transmisión (Kim *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2007; Musat *et al.*, 2004; Ratheesh *et al.* 2005). Las películas ZnO:Al:F al 0.5% at. con ancho de banda Eg igual a 3.34 eV podrían presentar una morfología menos uniforme y más poros y defectos superficiales (Stamataki *et al.*, 2009; Hammond, 2001), lo que estaría de acuerdo con los resultados que se reportan. Se puede ver que bajo las condiciones de síntesis y preparación de las series de películas ZnO:Al:F al 0.5% at., éstas poseen una amplia ventana en el visible. Estas películas presentan una alta transmitancia en el visible.

CONCLUSIONES

Películas delgadas de ZnO:Al:F al 0.5% at., fueron depositadas sobre sustratos sodo-cálcicos por la ruta sol-gel y el procedimiento de inmersión repetida, en un equipo automatizado fabricado en el laboratorio. Los patrones DRX mostraron películas cristalinas con un crecimiento preferencial en el plano (002), cuya intensidad del pico de difracción para cada muestra refleja las condiciones experimentales de su crecimiento. La intensidad del pico de difracción refleja el espesor de las películas y el envejecimiento del sol de partida, el que se incrementa para muestras con mayor espesor. Las películas recocidas mostraron muy baja resistencia y una buena resistividad. La morfología y estructura de las películas, junto con la transmitancia de 85 a 75% en el visible que presentaron las películas ZnO:Al:F al 0.5% at. de estudio, así como las propiedades eléctricas que se reportaron para las mismas, las hacen potencialmente aptas y apropiadas para ser utilizados en celdas solares en tecnología de película delgada.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo técnico de A. Maldonado, E. Luna, J. Cázares, M.A. Luna, M. Guerrero, G. Rueda y N. Tirado.

REFERENCIAS

1. Aegerter, M.A., Puetz, J., Gasparro, G. & Al-Dahoudi, N. (2004). Versatile wet deposition technique for functional oxide coatings. *Optical Materials: 26(2)*155-162.
2. Alam, M. & Cameron, D. (2001). Preparation and properties of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films by sol-gel process. *J. Vac. Sci. Technol. A: 19(4)*, 1642-1646.

3. Altamirano-Juárez, D., Torres-Delgado, G., Jiménez-Sandoval, S., Jiménez-Sandoval, O. & Castanedo-Pérez, R. (2004). Low-resistivity ZnO:F:Al transparent thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells: 82*, 35-43.
4. Aslan, M., Oral, A., Mensur, E., Gul, A. & Basaran, E. (2004). Preparation of c-axis-oriented zinc oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells: 82*, 543-552.
5. Bao, D., Gu, H. & Kuang, A. (1998). Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films. *Thin Solid Films: 12*, 37-39.
6. Bel Hadj-Tahar, R. (2005). Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by sol-gel process. *Journal of the European Ceramic Society: 25*, 3301-3306.
7. Cerdá Belmonte J., Manzano, J., Arbiol, J., Cirera, A., Puigcorbé, J., Vilá, A., *et al.* (2006). Micromachined twin gas sensor for CO and O₂ quantification based on catalytically modified nano-SnO₂. *Sensor and Actuators B: 114*, 881-892.
8. Chen, D. (2001). Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review. *Solar Energy Mater. Solar Cells: 68*, 313-336.
9. Ferreira, R. & Darbello, M. (1999). Aluminium doped zinc oxide films: formation process and optical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids: 247*, 248-253.
10. Haga, K., Wijesena, P. & Watanabe, H. (2001). Group III impurity doped ZnO films prepared by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetonate and oxygen. *Applied Surface Science: 169-170*, 504-507.
11. Hammond, C. (2001). *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2nd ed., p. 214, Oxford.
12. Kaid, M. & Ashour, A. (2007). Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science: 253*, 3029-3033.
13. Kamalasanan, M. & Chandra, S. (1996). Sol-gel synthesis of ZnO thin films. *Thin Solid Films: 288*, 112-115.
14. Kennedy, M., Kruis, F., Fissan, H., Nienhaus, H., Lorke, A. & Metzger, T. (2005). Effect of in-flight annealing and deposition method on gas-sensitive SnO_x films made from size-selected nanoparticles. *Sensor and Actuators B: 108*, 62-69.
15. Kim, Y-S., Tai, W-P. & Shu, S-J. (2005). Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process. *Thin Solid Films: 491*, 153-160.
16. Lee, S. & Park, B. (2005). Electrical and optical properties of In₂O₃-ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films: 484*, 184-187.
17. Lee, S. & Park, B. (2003). Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films: 426*, 94-99.
18. Maldonado, A., Tirado-Guerra, S., Cázares, J. & Olvera, M. (2010). Physical and sensing properties of ZnO:F:Al thin films deposited by sol-gel. *Thin Solid Films: 518*, 1815-1820.
19. Maldonado, A., Tirado-Guerra, S. & Olvera, M. (2009). Chemically sprayed ZnO(F,Zr) thin films: Effect of starting solution ageing time and substrate temperature on the physical properties. *J. Phys. Chem. Solid: 70*, 571-575.
20. Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R.C.C. & Vilarinho, P. (2004). Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Surface and Coatings Technology: 180-181*, 659-662.

21. Natsume, Y. & Sakata, H. (2000). Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating. *Thin Solid Films: 372*, 30-36.
22. Ohishi, T. (2003). Preparation and properties of anti-reflection/anti-static thin films formed on organic film by photo-assisted sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids: 332*, 87-92.
23. Olvera, M., Maldonado, A., Asomoza, R. & Meléndez-Lira, M. (2000). Chemical stability of doped ZnO thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics: 11*, 1-5.
24. Ratheesh Kumar, P.M., Sudha Kartha, C., Vijayahumar, K.P., Singh, F. & Avasthi, D.K (2005). Effect of fluorine doping on structural, electrical and optical properties of ZnO thin films. *Materials Science and Engineering B: 117*, 307-312.
25. Shinde, V.R., Gujar, T.P. & Lokhande, C.D. (2007). LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: Effect of molarity of precursor solution. *Sensor and Actuators B: 120*, 551-559.
26. Srivastava, A., Lakshmikumar, S., Srivastava, A., Rashmi & Jain, K. (2007). Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ prepared in solvent media using a microwave assisted technique. *Sensor and Actuators B: 126*, 583-587.
27. Stamatakis, M., Fasaki, I., Tsonos, G., Tsamakis, D. & Kompitsas, M. (2009). Annealing effects on the structural, electrical and H₂ sensing properties of transparent ZnO thin films, grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films: 518*, 1326-1331.
28. Stoica, T.F., Gartner, M., Stoica, T.A. & Zaharescu, M. (1999). Ellipsometric studies of indium tin oxide films deposited by sol-gel process. *IEEE: 0-7803-5139-8/99/*, 381-384.
29. Sucheá, M., Christoulakis, S., Moschovis, K., Katsarakis, N. & Kiriakidis, G. (2006). ZnO transparent thin films for gas sensors applications. *Thin Solid Films: 515*, 551-554.
30. Tang, W. & Cameron, D. (1994). Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by sol-gel process. *Thin Solid Films: 238*, 83-87.
31. Teleki, A., Bjelabrck, N. & Pratsinis, S. (2008). Flame-made Nb- and Cu-doped TiO₂ sensors for CO and ethanol. *Sensor and Actuators B: 130*, 449-457.
32. Thomas, B., Benoy, S. & Radha, K. (2008). Influence of Cs doping in spray deposited SnO₂ thin films for LPG sensors. *Sensor and Actuators B: 133*, 404-413.
33. Tirado-Guerra, S., Olvera, M., Maldonado, A. & Castañeda, L. (2006). Chemically sprayed ZnO:F thin films deposited from diluted solutions: Effect of the time of aging on physical characteristics. *Solar Energy Mater. Solar Cells: 90*, 2346-2355.
34. Valle, G.G., Hammer, P., Pulcinelli, S.H. & Santilli, C. (2004). Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating. *J. Eur. Ceram. Soc.: 24*, 1009-1013.
35. Wang, M., Lee, K.E., Hahn, S.H., Kim, E.J., Kim, S., Chung, J.S., *et al.* (2007). Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films. *Materials Letters: 61*, 1118-1121.
36. Yoo, J., Lee, J., Kim, S., Yoon, K., Park, I.J., Dhungel, S.K., *et al.* (2005). High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin films solar cells. *Thin Solid Films: 480-481*, 213-217.