

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**TESIS**

**CRISTALIZACIÓN INDUCIDA POR LÁSER EN PELÍCULAS DELGADAS  
DE ÓXIDO DE ZINC (ZNO) OBTENIDAS POR PULVERIZACIÓN  
CATÓDICA**

**POR**

**ING. ADOLFO COLLADO HERNÁNDEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**JULIO, 2022**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**TESIS**

**CRISTALIZACIÓN INDUCIDA POR LÁSER EN PELÍCULAS DELGADAS  
DE ÓXIDO DE ZINC (ZNO) OBTENIDAS POR PULVERIZACIÓN  
CATÓDICA**

**POR**

**ING. ADOLFO COLLADO HERNÁNDEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**JULIO, 2022**

# **Cristalización inducida por láser en películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) obtenidas por pulverización catódica**

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno Ing. Adolfo Collado Hernández, con matrícula 2076792, como opción al grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

---

Dr. Manuel García Méndez

Presidente

---

Dra. Linda Viviana García Quiñonez

Secretario

---

Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos

Vocal

---

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco

Subdirector de Estudios de Posgrado en

Ingeniería Física Industrial

## Dedicatoria

A mis padres, Luisa Delia Hernández Guzmán y Adolfo Gerardo Collado Solano, por su cariño y apoyo constante e incondicional, por permitirme seguir adelante con mis estudios y enseñarme que con esfuerzo y dedicación puedo lograr todo lo que me proponga.

A mi hermana, María Fernanda Collado Hernández, quien me inspira diariamente a dar lo máximo en todo lo que me proponga. Gracias por acompañarme y motivarme siempre.

A mis abuelos, Thelma Solano Jiménez y Adolfo Emilio Collado Uriarte, Luisa Delia Guzmán Solís<sup>†</sup> y José Hernández Rodríguez. Agradezco a cada uno de ellos por su apoyo, sus enseñanzas y por siempre estar presentes en mi vida.

A mis tías, Helen Collado Solano, Martha Hernández Guzmán y Rosa María Hernández Guzmán, a quienes quiero infinitamente. Gracias por estar dispuestas a apoyarme en todo momento.

# Agradecimientos

Quiero dar las gracias primeramente a Dios por darme la oportunidad y la fortaleza para seguir adelante con mis estudios y realizar este trabajo.

A mis padres, Adolfo y Luisa, por apoyarme en todo momento en mis estudios.

A CONACYT por el apoyo brindado para la realización de mis estudios de maestría.

A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por el uso de las instalaciones y el apoyo para la compra de reactivos y materiales necesarios para llevar a cabo el trabajo experimental.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) Unidad Foránea Monterrey, en especial al grupo de optomecatrónica, por el uso de sus instalaciones y equipos durante el trabajo experimental.

A mi asesor, el Dr. Manuel García Méndez, por su apoyo y mentoría, por enseñarme a realizar depósitos y por compartirme sus conocimientos.

A mi co-asesora, la Dra. Linda Viviana García Quiñonez, por abrirme las puertas en su grupo de investigación, por todo su apoyo, su dedicación, sus enseñanzas y por motivarme a seguir adelante.

Al Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos por sus comentarios y aportaciones para mejorar este trabajo a lo largo de estos dos años.

A la Dra. María Isabel Mendivil Palma, del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV), por todo su apoyo en la parte experimental de este trabajo.

Agradezco a los técnicos del CIMAV: al Dr. Alonso Concha, por su apoyo en la medición de difracción de rayos X. Al Dr. Alejandro Arizpe, por su apoyo con la medición del espectro Raman de las muestras. A la Dra. Nayely Pineda, por su apoyo con la obtención de microscopías SEM de las muestras.

Al Dr. David Avellaneda de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL, por habernos prestado el equipo necesario para realizar mediciones eléctricas.

Al Dr. René Israel Rodríguez y al Dr. Rubén López del CICESE Unidad Foránea Monterrey, por complementar mi desarrollo como ingeniero, motivándome a aprender a diseñar y utilizar los diferentes equipos para lograr el diseño del sistema de traslación, como la impresora 3D, la cortadora CNC y el taladro de banco.

## Resumen

El ZnO es un material semiconductor ( $E_g = 3.3$  eV) con aplicaciones como material ventana, debido a sus propiedades optoelectrónicas. Para poder ser utilizado en las celdas solares, el ZnO debe ser presentar cristalinidad, por lo que se debe someter a tratamientos de inducción de cristalización.

La inducción de cristalización mediante irradiación láser consiste en escanear una superficie utilizando un haz láser, con el fin de calentar el material. Este método es selectivo, localizado en la cintura del haz, y con menor duración que los tratamientos térmicos convencionales, que se ha utilizado para tratar películas delgadas.

El presente trabajo se enfocó en la síntesis de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) por medio de la técnica de pulverización catódica RF y el uso de un láser continuo de CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10.6$   $\mu\text{m}$ ) para inducir tratamiento térmico en las películas.

En particular, estudiamos la estructura cristalina, composición química, morfología, propiedades ópticas y eléctricas, previo y posterior al tratamiento láser, mediante difracción de rayos X, espectroscopía Raman, XPS, SEM, microscopía óptica, espectroscopía UV-Vis y pruebas de fotoconductividad, con la finalidad de evaluar los cambios inducidos por la irradiación.

La difracción de rayos X reveló que la irradiación láser facilita el crecimiento de la dirección preferencial hacia el eje c. En las películas delgadas con menor espesor, el tamaño de cristalito aumentó mediante el procesamiento con láser de CO<sub>2</sub> a menor potencia y densidad de potencia, mientras que las películas delgadas con mayor espesor lo incrementaron a través del tratamiento láser a potencias mayores. La espectroscopía Raman reveló el crecimiento de los modos vibracionales asociados a la estructura tipo wurtzita del ZnO, así como la aparición de modos anómalos debido a la naturaleza del tratamiento térmico inducido por láser. La irradiación de las películas delgadas modificó la morfología de las muestras, logrando una reducción en la rugosidad. La transmitancia promedio de las películas delgadas tratadas se mantuvo superior al 80%, mientras que la reflectancia promedio se mantuvo inferior al 20%. La energía de banda prohibida se redujo con el tratamiento láser, logrando películas delgadas de ZnO con una E<sub>g</sub> en el rango 3.25—3.28 eV y películas delgadas de AZO con E<sub>g</sub> en el rango 3.35—3.38 eV. La conductividad de las películas delgadas, tanto en oscuridad como bajo iluminación, fueron mejoradas cuando las películas delgadas se sometieron al tratamiento láser a menor potencia y densidad de energía.

# Contenido

<b><i>Dedicatoria</i></b> .....	<b><i>II</i></b>
<b><i>Agradecimientos</i></b> .....	<b><i>III</i></b>
<b><i>Resumen</i></b> .....	<b><i>V</i></b>
<b><i>Contenido</i></b> .....	<b><i>VII</i></b>
<b><i>Lista de Tablas</i></b> .....	<b><i>X</i></b>
<b><i>Lista de Figuras</i></b> .....	<b><i>XI</i></b>
<b><i>Abreviaturas</i></b> .....	<b><i>XVII</i></b>
<b><i>Capítulo 1: Introducción</i></b> .....	<b><i>1</i></b>
<b>1.1. La demanda energética mundial y sus consecuencias</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. La energía solar fotovoltaica</b> .....	<b>2</b>
1.2.1. Las celdas solares en México .....	3
1.2.1. Las generaciones de las celdas solares.....	3
1.2.2. Celdas solares basadas en películas delgadas .....	4
<b>1.3. Motivación</b> .....	<b>6</b>
<b>1.4. Películas delgadas de óxido de zinc</b> .....	<b>6</b>
1.4.1. Métodos de síntesis.....	6
1.3.2 Optimización de propiedades mediante tratamientos térmicos .....	13
<b>1.5. Procesamiento láser de materiales en película delgada</b> .....	<b>17</b>
1.5.1. Procesamiento de materiales con láseres continuos .....	21

1.5.2. Procesamiento de materiales con láseres pulsados .....	22
<b>1.6. Hipótesis .....</b>	<b>26</b>
<b>1.7. Objetivos .....</b>	<b>26</b>
1.6.1 Objetivo general .....	26
1.6.2 Objetivos particulares .....	26
<b>Capítulo 2: Metodología .....</b>	<b>28</b>
<b>2.1 Materiales y equipo .....</b>	<b>28</b>
<b>2.2 Síntesis de películas delgadas de ZnO y AZO .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3 Tratamiento láser .....</b>	<b>30</b>
<b>2.3 Caracterización de las películas delgadas .....</b>	<b>32</b>
2.3.1 Difracción de rayos X .....	33
2.3.2 Espectroscopía Raman .....	34
2.3.3 Espectroscopía XPS.....	35
2.3.4 Medición del espesor.....	36
2.3.5 Microscopía óptica.....	36
2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido .....	37
2.3.7 Espectroscopía UV-Vis-NIR .....	38
2.3.8 Pruebas de fotoconductividad .....	40
<b>Capítulo 3: Resultados y discusión .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Caracterización de las películas delgadas previo al tratamiento láser</b> <b>.....</b>	<b>41</b>
3.1.1 Propiedades estructurales y estado químico.....	41

3.1.2 Propiedades morfológicas .....	50
3.1.3 Propiedades ópticas .....	54
3.1.4 Propiedades eléctricas .....	59
<b>3.2 Tratamiento con láser de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>60</b>
3.2.1 Determinación de parámetros para el tratamiento .....	60
3.2.2 Caracterización de cambios estructurales.....	66
3.2.3 Caracterización de propiedades morfológicas .....	77
3.2.4 Caracterización de propiedades ópticas .....	85
3.2.5 Caracterización de propiedades eléctricas.....	94
<b>Capítulo 4: Conclusiones.....</b>	<b>98</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>102</b>

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Métodos de síntesis y propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de ZnO. ....	7
<b>Tabla 2.</b> Parámetros experimentales de la técnica de pulverización catódica reportados en la literatura para la síntesis de películas delgadas de ZnO. ....	10
<b>Tabla 3.</b> Métodos de síntesis y propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de AZO reportadas en la literatura. ....	11
<b>Tabla 4.</b> Tratamientos térmicos aplicados a películas delgadas de ZnO reportados en la literatura. ....	13
<b>Tabla 5.</b> Parámetros y resultados de tratamientos térmicos inducidos por láseres pulsados. ....	23
<b>Tabla 6.</b> Modos vibracionales reportados en la literatura para el ZnO hexagonal. ....	44
<b>Tabla 7.</b> Resumen de propiedades ópticas para las películas delgadas de ZnO y AZO crecidas por 10 y 15 minutos. ....	59
<b>Tabla 8.</b> Mediciones de espesor previo y después de la irradiación láser. ....	77
<b>Tabla 9.</b> Resumen de propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO y AZO previo y después de la irradiación láser. ....	94

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Producción de electricidad global desglosada por fuente [1]. .....	1
<b>Figura 2.</b> Desarrollo temporal de las eficiencias para las celdas solares reportadas en la literatura y modelos comerciales [4]. .....	4
<b>Figura 3.</b> Anatomía de una celda solar basada en películas delgadas. ....	5
<b>Figura 4.</b> Láser de CO <sub>2</sub> modelo DIAMOND 150K, de Coherent Inc. ....	31
<b>Figura 5.</b> Arreglo experimental para el tratamiento láser. La película delgada se monta en el sistema de traslación compuesto por platinas, motores a pasos y un controlador Arduino, para trasladar la muestra, manteniendo fijo el haz láser..	32
<b>Figura 6.</b> Difractograma de la película delgada de ZnO-10, comparada con la carta cristalográfica del ZnO hexagonal (PDF 36-1451). ....	42
<b>Figura 7.</b> Difractograma de la película delgada AZO-10, comparada con la carta cristalográfica del ZnO hexagonal (PDF 36-1451). ....	43
<b>Figura 8.</b> Espectro Raman de las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 y 15 min. ....	45
<b>Figura 9.</b> Espectro Raman de películas delgadas de ZnO dopadas con Al (AZO) crecidas por 10 y 15 minutos. ....	47
<b>Figura 10.</b> Espectros XPS correspondientes a la película delgada de ZnO crecida por 15 minutos. Ventanas de alta resolución: <b>(a)</b> C 1s, <b>(b)</b> Zn 2p, <b>(c)</b> O 1s .....	49
<b>Figura 11.</b> Espectros XPS correspondientes a la película delgada de ZnO crecida por 15 minutos. Ventanas de alta resolución: <b>(a)</b> C 1s, <b>(b)</b> Zn 2p, <b>(c)</b> O 1s, <b>(d)</b> Al 2p. ....	50
<b>Figura 12.</b> Espesor inicial de las películas delgadas de ZnO y AZO. ....	51

<b>Figura 13.</b> Microscopías de las superficies de las películas delgadas (a) ZnO-10 y (b) AZO-10. Los puntos marcados como 1 y 2 refieren a los lugares donde se recopiló el espectro EDS y la composición elemental obtenida. ....	52
<b>Figura 14.</b> Microscopía de fuerza atómica de las películas delgadas de ZnO-10 con un tamaño de (a) 5 $\mu$ m y (b) 2 $\mu$ m. (c) Visualización tridimensional de la topografía de la muestra. ....	53
<b>Figura 15.</b> Microscopía de fuerza atómica de las películas delgadas de AZO-15 con tamaños de (a) 5 $\mu$ m y (c) 2 $\mu$ m. (b) y (d) muestran la topografía 3D de las muestras. ....	54
<b>Figura 16.</b> Transmitancia, Reflectancia y Absorbancia de las películas delgadas de ZnO sintetizadas por 10 y 15 minutos. ....	55
<b>Figura 17.</b> Transmitancia, reflectancia y absorbancia de las películas delgadas de AZO crecidas por 10 y 15 minutos. ....	56
<b>Figura 18. (a)-(b)</b> Gráficas de Tauc para las películas de ZnO y AZO, respectivamente. <b>(c)-(d)</b> Coeficiente de absorción de las películas de ZnO y AZO, respectivamente. ....	58
<b>Figura 19.</b> Pruebas de fotoconductividad para las películas de <b>(a-b)</b> ZnO y <b>(c-d)</b> AZO, crecidas por 10 y 15 minutos. ....	60
<b>Figura 20.</b> Microscopía óptica de las variaciones de potencia y tiempo de exposición para la muestra ZnO-15. ....	61
<b>Figura 21.</b> Microscopía electrónica de barrido de las irradiaciones puntuales por 15 segundos para la muestra ZnO-15 utilizando potencias de <b>(a)</b> 3, <b>(b)</b> 4, y <b>(c)</b> 5 W. ....	62

<b>Figura 22.</b> Microscopías ópticas de las variaciones de diámetro del haz y la potencia para la muestra ZnO-10. ....	63
<b>Figura 23. (a)</b> Película delgada sin irradiación. Películas delgadas irradiadas con láser utilizando tamaños de haz de <b>(b)</b> 0.1 y <b>(c)</b> 1.0 mm, para la muestra ZnO-10. ....	64
<b>Figura 24.</b> Microscopía óptica de las variaciones de potencia y velocidad de barrido para la muestra AZO-10. ....	65
<b>Figura 25.</b> Difracción de rayos X para las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5. mm/s.....	66
<b>Figura 26.</b> Difracción de rayos X para las películas delgadas de ZnO crecidas por 15 minutos sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5. mm/s.....	67
<b>Figura 27.</b> Difracción de rayos X para las películas delgadas de AZO crecidas por 15 minutos sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5. mm/s.....	68
<b>Figura 28.</b> Difracción de Rayos X de las películas delgadas de AZO crecidas por 15 minutos, sin tratamiento y tradadas con láser a 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s. ....	69
<b>Figura 29.</b> Espectroscopía Raman para las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s.....	71

**Figura 30.** Espectroscopía Raman para las películas delgadas de ZnO crecidas por 15 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. .... 73

**Figura 31.** Espectroscopía Raman para las películas delgadas de AZO crecidas por 10 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. .... 75

**Figura 32.** Espectroscopía Raman para las películas delgadas de AZO crecidas por 15 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. .... 76

**Figura 33.** Imágenes de SEM de las películas delgadas ZnO-10 (a, d) sin tratamiento, y tratadas con láser a (b, e) 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, y (c, f) a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. Los puntos marcados en las microscopías corresponden a los puntos de análisis de la técnica EDS, cuyos valores se presentan en las tablas anexas. .... 78

**Figura 34.** Microscopía electrónica de barrido de la zona entre barridos de la película delgada de ZnO-10 tratada con láser a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. Los puntos marcados en la imagen corresponden a los puntos de análisis de la técnica EDS, cuyos valores son reportados en la tabla. .... 79

**Figura 35.** SEM de las películas delgadas de AZO-15 (a, d) sin tratamiento, y tratadas con láser a (b, e) 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, y (c, f) a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. Los puntos marcados en las microscopías corresponden a los puntos de análisis de la técnica EDS, cuyos valores se presentan en las tablas anexas. .... 80

<b>Figura 36.</b> Microscopía electrónica de barrido transversal para la película de ZnO crecida por 10 minutos y tratada con láser a 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s. <b>(a)</b> Limite entre zona tratada y zona entre barridos. <b>(b-c)</b> Zona irradiada con láser a distintas magnificaciones .....	81
<b>Figura 37.</b> Microscopía electrónica de barrido transversal de la película delgada de AZO crecida por 15 minutos y tratada con láser a 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s a distintas magnificaciones.....	82
<b>Figura 38.</b> Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas de ZnO-10 tratadas con láser de CO <sub>2</sub> a <b>(a-b)</b> 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s, <b>(c-d)</b> 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s, y <b>(e-f)</b> películas delgadas sin tratamiento.....	83
<b>Figura 39.</b> Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas de AZO-15 tratadas con láser de CO <sub>2</sub> a <b>(a-b)</b> 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s, <b>(c-d)</b> 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s, y <b>(e-f)</b> películas delgadas sin tratamiento.....	84
<b>Figura 40.</b> Transmitancia para películas delgadas de ZnO crecidas por 10 y 15 minutos tratadas con láser.....	86
<b>Figura 41.</b> Transmitancia de películas delgadas de AZO, crecidas por 10 y 15 minutos, tratadas con láser.....	86
<b>Figura 42.</b> Espectro de reflectancia para las películas de ZnO crecidas por (a) 10 y (b) 15 minutos después del tratamiento láser.....	87
<b>Figura 43.</b> Reflectancia de películas delgadas de AZO crecidas por (a) 10 y (b) 15 min después del tratamiento láser.....	88
<b>Figura 44.</b> Absorbancia de las películas delgadas de ZnO tratadas con láser de CO <sub>2</sub> .....	89

<b>Figura 45.</b> Absorbancia de las películas delgadas de AZO tratadas con láser de CO <sub>2</sub> .....	90
<b>Figura 46.</b> Gráficas de Tauc para las películas delgadas de ZnO tratadas con láser. ....	91
<b>Figura 47.</b> Gráficas de Tauc para las películas delgadas de AZO tratadas con láser. ....	92
<b>Figura 48.</b> Fotorrespuesta de las películas delgadas ZnO-10 min tratadas con láser utilizando <b>(a)</b> 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s, y <b>(b)</b> 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s. ....	95
<b>Figura 49.</b> Fotorrespuesta de las películas delgadas AZO-15 tratadas con láser utilizando <b>(a)</b> 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s, y <b>(b)</b> 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s. ....	96

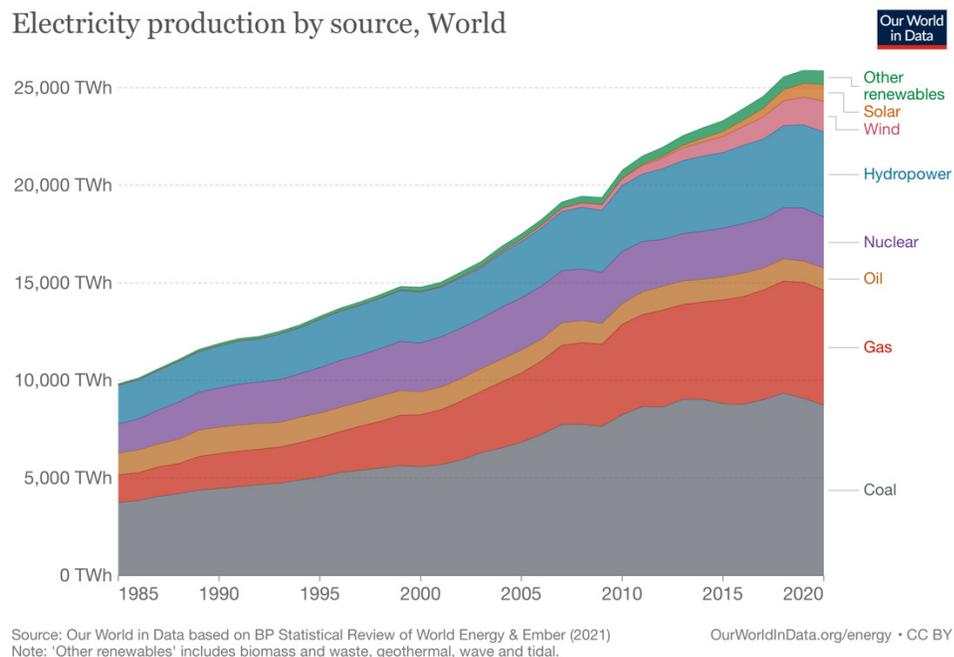
## Abreviaturas

AZO	Óxido de zinc dopado con aluminio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
E <sub>g</sub>	Energía de banda prohibida
Nd:YAG	Granate de itrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio ( <i>neodymium-doped yttrium aluminium garnet</i> )
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
XPS	Espectroscopía de Fotoemisión de Electrones ( <i>X-Ray Photoemission Spectroscopy</i> )
XRD	Difracción de Rayos-X ( <i>X-Ray Diffraction</i> )
ZnO	Óxido de zinc

# Capítulo 1: Introducción

## 1.1. La demanda energética mundial y sus consecuencias

A través del paso de los años, la demanda energética mundial ha aumentado debido a diversos motivos como mayor acceso a las redes energéticas de los países y a los aumentos poblacionales. La organización Our World in Data ha recolectado información sobre la producción energética desde 1985 hasta 2021. En la Fig. 1 podemos observar la cantidad de energía eléctrica producida por año, realizando un desglose por fuentes, donde se hace notar que, a pesar del desarrollo de nuevas tecnologías para producir energía, la quema de compuestos orgánicos, como el carbón, el petróleo y el gas natural, siguen siendo la mayor fuente de producción energética [1].



**Figura 1.** Producción de electricidad global desglosada por fuente [1].

El problema asociado a la quema de material orgánico es el impacto ambiental, pues se elevan las emisiones de gases de efecto invernadero y se contribuye al calentamiento global. Por lo tanto, el reto actual es lograr una transición hacia técnicas de producción energética modernas, cuyas emisiones de gases de efecto invernadero sean menores.

La Organización de las Naciones Unidas ha seleccionado este problema y lo ha englobado dentro de sus objetivos para el desarrollo sostenible (ODS 2030). El objetivo 7, llamado “energía asequible y no contaminante”, tiene como metas [2]:

- Garantizar el acceso universal a servicios energéticos asequibles, fiables y modernos.
- Aumentar considerablemente la proporción de energía renovable en el conjunto de fuentes energéticas.
- Duplicar la tasa mundial de mejora de la eficiencia energética.
- Aumentar la cooperación internacional para facilitar el acceso a la investigación y la tecnología relativa a la energía limpia.
- Promover la inversión en infraestructura energética y tecnologías limpias.

## **1.2. La energía solar fotovoltaica**

La energía solar fotovoltaica aprovecha la radiación solar para la generación de electricidad, mediante los dispositivos conocidos como celdas solares o celdas fotovoltaicas. Las celdas solares son dispositivos que funcionan a partir del

fenómeno fotovoltaico, convierten la luz, ya sea solar o artificial, directamente en electricidad.

### **1.2.1. Las celdas solares en México**

La tecnología solar fotovoltaica se hace presente en todo el mundo. En México, de acuerdo con la secretaría de energía, la capacidad instalada incrementó de 1,970.988 MW en 2018 a 7,754.508 MW en 2022 [3], por lo que actualmente representa el 9.75% de la producción energética del país.

### **1.2.1. Las generaciones de las celdas solares**

El Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) de Estados Unidos se encarga de medir y reportar la eficiencia obtenida con referencia a los estándares IEC 60904-3 edición 2 o ASTM G173, los cuales incluyen una iluminación de  $1,000 \text{ W/m}^2$ , temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y el espectro global AM1.5. De acuerdo con el NREL, las celdas solares se pueden clasificar en cinco generaciones o familias: celdas multiunión, celdas de arsenuro de galio, celdas de silicio, celdas basadas en películas delgadas, y celdas emergentes.

Las generaciones de celdas solares engloban a distintos modelos reportados en la literatura y dispositivos que se encuentran disponibles en el mercado. La generación de celdas solares multiunión incluye a celdas solares que contengan más de dos capas de distintos materiales formando el absorbedor. Asimismo, las celdas solares basadas en películas delgadas incluyen las celdas de silicio amorfo, las celdas basadas en calcogenuros, como las celdas de CdTe y CIGS. La eficiencia energética de las generaciones de las celdas solares ha mejorado

con el paso del tiempo. El desarrollo de la eficiencia energética se muestra de acuerdo con los datos del laboratorio NREL se muestra en la Fig. 2. Las celdas solares de unión simple y multiunión lideran las eficiencias energéticas actuales, con valores superiores al 30%, mientras que las celdas solares en película delgada y celdas emergentes tienen eficiencias menores, entre 13 y 29%, por lo que hay oportunidades para la mejora de dichos dispositivos [4].

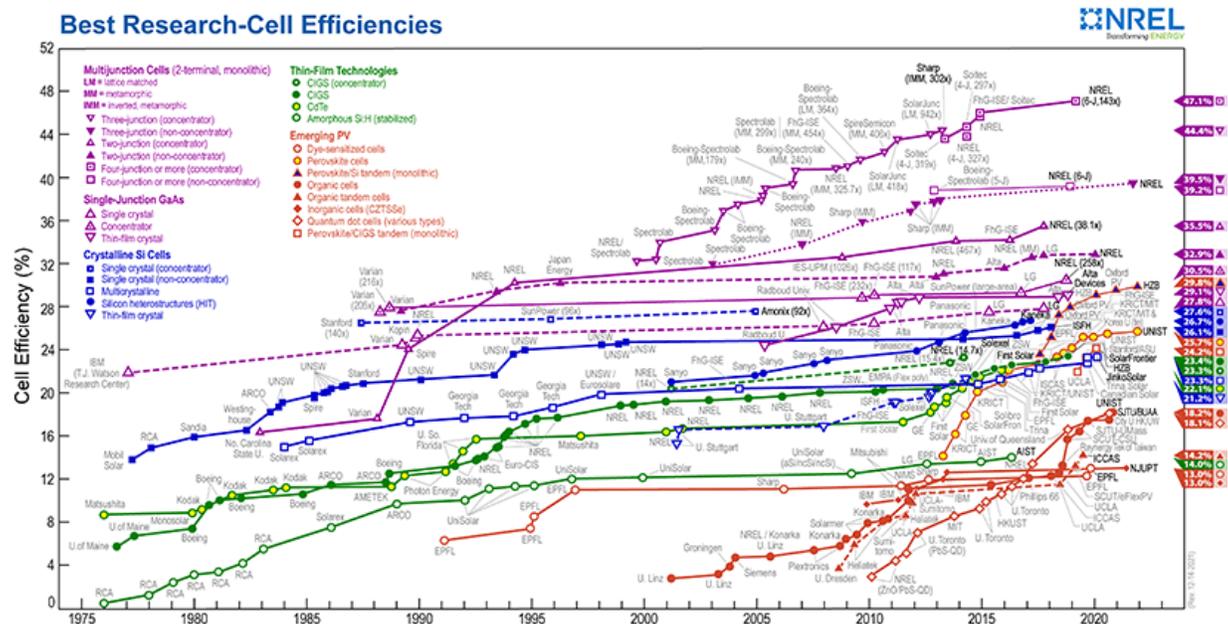
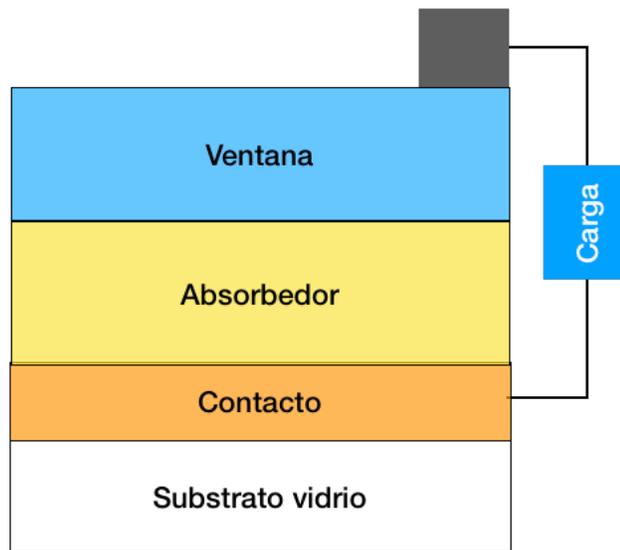


Figura 2. Desarrollo temporal de las eficiencias para las celdas solares reportadas en la literatura y modelos comerciales [4].

### 1.2.2. Celdas solares basadas en películas delgadas

Una película delgada es un material sólido que se deposita sobre la superficie de otro material, conocido como sustrato, con espesor menor a un micrómetro, la cual tiene como objetivo optimizar las propiedades del sustrato o brindar nuevas propiedades. La tecnología de película delgada tiene la intención de emplear la mínima cantidad de material con lo que pueda aprovecharse todavía sus

propiedades o ventajas tecnológicas, la finalidad por lo tanto es reducir al mínimo el espesor del material y al mismo tiempo se tenga una amplia disponibilidad de este. En general, la arquitectura de una celda solar basada en película delgada consta de un sustrato de vidrio en el cual se le depositan un contacto, un material absorbedor, un material ventana y un electrodo, como se muestra en la Fig. 3.



**Figura 3.** *Arquitectura de una celda solar basada en películas delgadas.*

La capa contacto tiene la función de un electrodo en la base del dispositivo, por lo que se utilizan materiales con alta conductividad, como contactos de molibdeno, ITO, FTO, entre muchos otros [5]. La capa absorbidora tiene la función de generar las cargas a partir de la iluminación. Algunos materiales utilizados como absorbedores son CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, entre otros [5]. La capa ventana tiene la función de transportar las cargas generadas hacia el electrodo, mientras transmite la radiación solar a las capas internas. Algunos materiales utilizados como capa ventana son CdS, SnO<sub>2</sub> y el ZnO [5].

### **1.3. Motivación**

La motivación de este trabajo es contribuir a la investigación en el área de tecnologías relativas a la energía limpia, utilizando materiales amigables con el medio ambiente, a través de la funcionalización de películas delgadas de ZnO como capa ventana para celdas solares.

### **1.4. Películas delgadas de óxido de zinc**

El óxido de zinc, ZnO, es un material que ha llamado la atención, debido a su energía de banda prohibida de 3.37 eV y su alta energía de unión de excitón de 60 meV. El óxido de zinc presenta un dopaje intrínseco de tipo n.

#### ***1.4.1. Métodos de síntesis***

En general, las películas delgadas se pueden sintetizar mediante rutas físicas y químicas. Los métodos físicos son aquellos que parten del compuesto del cual se requiere formar el cubrimiento o película, mientras que los métodos químicos utilizan precursores, los cuales se hacen reaccionar para formar la película delgada. En el caso del ZnO, se han formado capas delgadas mediante distintos métodos como depósito por láser pulsado [6], pulverización catódica [7, 8], depósito de capas atómicas [9], baño químico [10], y métodos derivados del sol-gel, como spin coating [11] y dip-coating. La tabla 1 muestra una colección de las características de las películas delgadas de ZnO reportadas en la literatura. En general, las películas delgadas sintetizadas en la literatura presentan crecimientos de estructuras hexagonales con orientación preferencial en el eje c. En cuanto a las propiedades morfológicas, las películas delgadas presentan

crecimientos granulares hexagonales. Asimismo, la transmitancia de las películas delgadas de ZnO se mantiene en un rango de 60-95%, mientras que las energías de banda prohibidas ( $E_g$ ) se encuentran en el rango de 2.5-3.6 eV.

**Tabla 1.** *Métodos de síntesis y propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de ZnO.*

<b>Autores</b>	<b>Método de depósito</b>	<b>Estructura cristalina</b>	<b>Morfología</b>	<b>Propiedades ópticas</b>
<b>Tian et al [6]</b>	Depósito por láser pulsado (PLD)	Estructura tipo wurtzita con orientación preferencial en el eje c, (0 0 2).	Espesor de 250 nm.	Transmitancia promedio superior al 80% en el espectro visible.
<b>Ribut et al [7]</b>	Magnetron sputtering	Estructura hexagonal con crecimiento preferencial en el eje c.	Espesor promedio de 27.83 nm. Granos hexagonales Rugosidad rms en el rango 1.50 – 7.70 nm, dependiendo del sustrato utilizado.	$E_g$ se encuentra en el rango de 3.25 – 3.30 eV, dependiendo del sustrato utilizado
<b>Kunj et al [8]</b>	Magnetron sputtering	Estructura hexagonal con crecimiento preferencial en la dirección del plano (002)	Las películas delgadas presentan un crecimiento granular en el rango de 22 – 46 nm.	La transmitancia promedio varía entre 74 y 80% dependiendo del contenido de O <sub>2</sub> en la cámara. Eg: 3.25 – 3.29 eV
<b>Iqbal et al [9]</b>	Depósito de capas atómicas (ALD)	Películas delgadas policristalinas con estructura hexagonal.	Las películas delgadas presentan un crecimiento granular con espesores en un	La absorbancia de las películas aumenta conforme al espesor, dependiendo de la temperatura de depósito. La

			rango de 14-33 nm.	transmitancia es de 89% y los valores de $E_g$ se encuentran entre 3.06-3.10 eV
<b>Taunk et al [10]</b>	Baño químico	Las películas delgadas muestran una estructura hexagonal con un comportamiento policristalino.	Las películas delgadas muestran espesores en el rango 180-642 nm. La morfología es tipo polvo.	La transmitancia de las películas delgadas se encuentra entre 60 y 80%. Los valores de $E_g$ se encuentran en el rango 2.59-3.57 eV.
<b>Demircan et al [11]</b>	Spin coating	Las películas delgadas muestran la estructura hexagonal tipo wurtzita.	Los espesores se encuentran entre 212 y 244 nm.	La transmitancia se encuentra en el rango de 70-95%.
<b>Marouf et al [12]</b>	Dip coating	Las películas delgadas muestran un crecimiento policristalino asociado con la fase cínica del ZnO.	La morfología de las películas es granular. La porosidad de las películas depende del añejamiento de	La transmitancia de las películas se encuentra entre 70 y 80%. Los valores de $E_g$ se encuentran en el rango 3.19-3.25 eV.

Un método físico de gran interés es la pulverización catódica o *magnetron sputtering*. Esta técnica consiste en la remoción de material, normalmente en forma de átomos o moléculas, de la superficie de un sólido precursor, conocido como blanco o target, mediante el bombardeo de iones acelerados. La fuente de iones es un plasma generado por una descarga eléctrica que rodea al blanco. Dichos iones inciden sobre el blanco, causando cascadas de colisiones en la superficie del target, produciendo la pulverización catódica. El sustrato es el

encargado de recolectar las especies liberadas, formando el recubrimiento.

Dentro de las ventajas de este método se encuentran:

- *versatilidad*: existe una amplia disponibilidad de blancos, desde materiales metálicos, aleaciones y materiales cerámicos, lo cual economiza la síntesis al disminuir la cantidad de precursores necesarios para formar los recubrimientos y limita los residuos de la síntesis
- *Simplificación de proceso de síntesis de películas delgadas*: la técnica de pulverización catódica permite la transferencia estequiométrica del material del blanco al sustrato, aún en el caso de composiciones complejas, con tasas de depósito altas
- *control*: buena estabilidad y control de la tasa de depósito
- *reproducibilidad*, siempre y cuando el equipo se encuentre en excelente estado de mantenimiento
- *escalabilidad*: se pueden realizar recubrimientos sobre cualquier superficie y diferentes áreas.

Por otro lado, las limitaciones de esta técnica se enfocan en los materiales precursores, pues el blanco debe procesarse en forma de lingote monolítico, exento de oquedades y de gases ocluidos, lo cual eleva su coste.

Las películas delgadas de ZnO se han sintetizado por el método de pulverización catódica utilizando la fuente de radiofrecuencia y variando los distintos parámetros asociados al depósito, como la presión de trabajo, la composición de la atmósfera, el flujo de gases, la potencia y el tiempo de depósito. La tabla 2

muestra una colección de parámetros reportados para la síntesis de películas delgadas de ZnO mediante pulverización catódica RF.

**Tabla 2.** Parámetros experimentales de la técnica de pulverización catódica reportados en la literatura para la síntesis de películas delgadas de ZnO.

<b>Autores</b>	<b>Material</b>	<b>Presión base (x10<sup>-5</sup> Torr)</b>	<b>Presión de trabajo (mTorr)</b>	<b>Atmósfera</b>	<b>Flujo (sccm)</b>	<b>Potencia RF (W)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
<b>Ribut et al [7]</b>	ZnO	3.49	--	Ar	18	150	60
<b>Kunj et al [8]</b>	ZnO	2.06	20	Ar:O <sub>2</sub>	--	300	120-240
<b>Sarma et al [13]</b>	Al:ZnO	0.60	15	Ar	72	85	90
<b>García Méndez et al [14]</b>	ZnO	0.10	20	Ar:O <sub>2</sub>	Ar: 20 O <sub>2</sub> : 1	50	15
<b>García Méndez et al [15]</b>	Ce:ZnO	4.00	20	Ar:O <sub>2</sub>	Ar: 20 O <sub>2</sub> : 1	30	30

En los últimos años se ha estudiado los efectos del dopaje en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnO. Dentro de los elementos de dopaje más estudiados se encuentran el aluminio [13, 16, 17], el cobre [18], el galio [17, 19] y el indio [20]. El dopaje con aluminio busca mejorar las propiedades eléctricas de las películas delgadas con el fin de lograr películas delgadas transparentes y conductoras con propiedades comparables a las de películas delgadas de ITO [13]. La tabla 3 muestra la

descripción de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de ZnO dopadas con Al encontradas en la literatura. En general, en la literatura se puede encontrar que las películas de AZO mantienen la orientación preferencial hacia el eje c, formando películas delgadas con crecimiento de granos hexagonales con transmitancia superior al 80%.

**Tabla 3.** Métodos de síntesis y propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de AZO reportadas en la literatura.

<b>Autores</b>	<b>Método de síntesis</b>	<b>Estructura cristalina</b>	<b>Morfología</b>	<b>Propiedades ópticas</b>
<b>Sarma et al [13]</b>	Magnetron sputtering	Estructura tipo wurtzita con orientación preferencial en la dirección del plano (002).	Películas delgadas densas, compactas, formando nanogranos. El espesor fue 700 nm, con una rugosidad de 9.1 nm.	Transmitancia promedio 82.3% en el visible. Eg: 3.53 eV
<b>Pandey et al [16]</b>	Spin coating	Fase cínica del ZnO con orientación preferencial en el plano (101).	Espesores de 248 – 419 nm, dependiendo del número de ciclos.	Transmitancia superior al 85% en la región visible del espectro electromagnético Eg: 3.12 – 3.15 eV
<b>Li et al [21]</b>	Dip coating	Crecimiento cristalino hexagonal con orientación preferencial hacia el eje c.	Películas delgadas uniformes con crecimiento de granos hexagonales.	La transmitancia de las películas delgadas en el visible supera el 90%.
<b>Kusayanagi et al [22]</b>	Magnetron sputtering	Estructura hexagonal del ZnO con crecimiento preferencial del plano (0 0 2).	Películas delgadas uniformes con un espesor de 90 y 120 nm.	La transmitancia de las películas delgadas fue superior al 80% en el espectro visible.

<b>Das et al [23]</b>	Spin coating	Crecimiento de la estructura hexagonal del ZnO.	Crecimiento de granos hexagonales con una rugosidad en el rango 1.65 – 5.49 nm, dependiendo de las condiciones de temperatura.	La transmitancia promedio en el visible es superior al 80%.
-----------------------	--------------	---	--	---

El efecto de la concentración del dopaje en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas es uno de los factores más estudiados en la literatura. Sarma y sus colaboradores estudiaron el efecto de la concentración de dopantes en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de Al:ZnO, donde mostraron que una concentración de 2 wt% tiene una resistividad menor, manteniendo una transmitancia promedio en el visible de 82.3% [13]. De igual manera, Urper y sus colaboradores estudiaron el efecto del dopaje con Al en las propiedades ópticas de películas delgadas de ZnO, donde muestran que las concentraciones en el rango de 1 - 3 at% poseen una alta transmitancia (90%) en el rango visible del espectro electromagnético [24]. Ambedkar et al variaron la concentración del dopaje en el rango 2 – 10 wt% y encontraron que hay un cambio de una morfología de grano hexagonal a granos irregulares para concentraciones mayores a 5 wt%, la cual viene acompañada de una disminución en la transmitancia [25]. Dadas estas investigaciones, se decidió utilizar un blanco de ZnO dopado con Al al 2 wt%, pues tenemos interés en elevar las propiedades eléctricas, manteniendo la alta transmitancia de las películas delgadas.

### **1.3.2 Optimización de propiedades mediante tratamientos térmicos**

Los tratamientos térmicos son procesos donde se utiliza una fuente de calentamiento con el fin de brindar la energía necesaria, en forma de calor, para lograr la optimización de las propiedades de un material, como la cristalinidad. Estas técnicas experimentales se llevan a cabo en hornos, ya sea a temperatura constante o con rampas de temperatura con el fin de aportar la energía necesaria para fomentar la cristalización del material. La ventaja de este método de cristalización es que se puede utilizar cualquier tipo de horno para llevar a cabo este método. Asimismo, el horno se puede adecuar para trabajar en distintos tipos de atmósferas, para facilitar el crecimiento de fases y compuestos específicos. En el caso de las películas delgadas de ZnO y AZO, el tratamiento térmico se debe realizar con el fin de mejorar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas, para poder ser utilizadas como capa ventana en celdas solares [26, 27]. La tabla 4 muestra una recopilación de trabajos de investigación donde utilizan el recocido como método de cristalización, así como los resultados de este tratamiento en las propiedades de las películas delgadas de ZnO.

**Tabla 4.** *Tratamientos térmicos aplicados a películas delgadas de ZnO reportados en la literatura.*

<b>Autores</b>	<b>Método de depósito</b>	<b>Resultados relevantes</b>
<b>García Méndez et al [14]</b>	Magnetron sputtering reactivo	El tratamiento térmico se realizó a 100, 200 y 300°C en un horno con atmósfera de Ar durante 60 minutos. El tamaño de cristalito creció de 6.3 nm hasta 12.2 nm a 300°C. Sin embargo, la energía de

		banda prohibida cambió de 3.28 eV a 3.26 eV, mostrando un alejamiento del valor de la banda prohibida para el bulto.
<b>García Méndez et al [15]</b>	Magnetron sputtering reactivo	Las películas delgadas de ZnO se sometieron a un tratamiento en horno a 300°C en atmósfera de Ar:O <sub>2</sub> (90:10%, 22 mTorr) por una hora. Las películas delgadas de ZnO mostraron un crecimiento preferencial en la dirección (0 0 2), mientras que el dopaje con Ce muestra un crecimiento en la dirección (1 0 0). El tratamiento térmico reduce la concentración de especies metálicas y estabiliza los crecimientos preferenciales de las películas delgadas. Las energías de banda prohibida fueron de 3.23 eV y 3.27 eV, para las películas de ZnO y Ce:ZnO, respectivamente.
<b>Aryanto et al [28]</b>	Spin coating	Las películas se depositaron en sustratos de vidrio común y se sometieron al recocido en un horno en aire a 300, 600 y 800°C durante una hora. Las películas de ZnO de 320 nm presentan una estructura tipo wurtzita con crecimiento preferencial en la dirección (0 0 2) y un crecimiento del tamaño de cristalito de 26 nm, 29 nm y 46 nm, para los tratamientos térmicos a 300, 600 y 800°C, respectivamente.
<b>Belkhalifa et al [29]</b>	Spray pyrolysis	Las películas delgadas de ZnO se sometieron a un tratamiento térmico a 675, 750 y 900°C en una atmósfera de aire. Se logró el crecimiento cristalino de las películas, incrementando la intensidad del plano (0 0 2), así como la aparición de los planos (1 0 2) y (1 0 3). La morfología de las películas tratadas muestra superficies densas y uniformes. Los valores de E <sub>g</sub> pasan de 3.4 a 3.2 eV.
<b>Lim et al [30]</b>	Magnetron sputtering	Las películas delgadas de ZnO se sometieron a un tratamiento térmico a 200, 400, 600 y 800°C en atmósfera de Ar por una hora. El tratamiento dio lugar al crecimiento del plano (1 0 3) de la estructura hexagonal del ZnO, manteniendo la intensidad del plano (0 0 2). A temperaturas bajas, las películas delgadas presentaron vacancias de oxígeno. Por último, los espesores de las películas delgadas disminuyeron debido al tratamiento térmico.

El estudio de los efectos de la temperatura y el tiempo de tratamiento es de vital importancia para evaluar los cambios en las propiedades de las películas delgadas de ZnO. En el caso de la temperatura, Chaitra y sus colaboradores estudiaron el proceso de recocido en horno a temperaturas en el rango de 300 a 500°C y mostraron que las películas delgadas de ZnO tratadas son cristalinas con orientación preferencial hacia el plano (0 0 2), así como un incremento en la rugosidad, de 1.48 a 6.81 nm, y una disminución de los valores de  $E_g$ , de 3.29 a 3.23 eV, con el aumento de la temperatura [31]. Asimismo, Mursal et al variaron la temperatura del tratamiento en el rango de 300-700°C y encontraron que la energía de banda prohibida de las películas delgadas de ZnO cambia de 3.82 a 3.69 eV en el rango de temperatura estudiado [32]. En el caso de películas delgadas de ZnO dopadas con aluminio, Gürbüz y sus colaboradores analizaron la temperatura del tratamiento térmico en un rango de 300 a 500°C y mostraron que las películas de AZO tienen alta cristalinidad y conductividad, manteniendo la transmitancia superior al 80%, cuando se someten a un proceso en horno a 400°C en atmósfera de  $N_2$  [33].

En el caso del tiempo de procesamiento, Al-Asedy y sus colaboradores estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de ZnO dopadas con aluminio (1 at%) y galio (1 at%), sometidas a un proceso térmico en horno a 500°C, donde encontraron que el tamaño de grano, la morfología, así como la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) mejoran con el tiempo de tratamiento, logrando las mejores propiedades a 3 horas de procesamiento [34]. De igual manera, Li et al encontraron que si el tiempo de tratamiento es

muy prolongado (20 horas en un horno a 200°C), el crecimiento cristalino de las películas delgadas de Al:ZnO deja de tener una orientación preferencial hacia el eje c, lo cual disminuye la transmitancia y aumenta la resistividad de las películas delgadas [21].

A pesar del éxito del método de recocido, éste presenta algunas limitantes para su empleo en el procesamiento de materiales en película delgada. Por ejemplo, el método de recocido es un método no localizado, es decir, que se debe calentar el volumen para calentar la muestra, por lo que los tiempos de procesamiento suelen durar horas. Asimismo, el tratamiento térmico en horno no es selectivo, por lo que no se puede calentar una sección de una estructura multicapas. De igual manera, el proceso en un horno puede inducir fases nuevas, como óxidos, nitruros, entre otros, o evaporar material de las películas delgadas si no se estudia el efecto de la atmósfera, la temperatura y el tiempo de tratamiento. Por ejemplo, Chaitra y sus colaboradores comentan que los dopantes de Al se evaporan de la película delgada de AZO debido al tiempo del tratamiento y la temperatura [31], mientras que Aoun et al observaron la adición de oxígeno en la estructura al procesar películas delgadas de ZnO a 500°C en atmósfera de aire [35]. Debido a todas las limitaciones mencionadas, se busca incorporar nuevos métodos para tratar a los materiales, por ejemplo, utilizar la irradiación láser.

### **1.5. Procesamiento láser de materiales en película delgada**

La palabra láser viene del acrónimo en inglés de “amplificación de luz por la emisión de radiación estimulada.” Los dispositivos láser se basan en la emisión de fotones, para generar radiación electromagnética coherente tanto espacial y como temporalmente. La coherencia espacial corresponde a la conservación del tamaño de la sección transversal del haz al propagarse por largas distancias, mientras que la coherencia temporal se refiere a que el haz tiene un rango espectral estrecho, i.e. se compone de un número pequeño de frecuencias, por lo que se considera monocromático. Los dispositivos láser están compuestos de tres elementos básicos: una cavidad resonante, un medio activo y el bombeo. La cavidad resonante sirve para mantener a la luz circulando por el medio activo y está compuesta por dos espejos dieléctricos que permiten la reflexión de luz, uno de estos espejos tiene menor reflectancia para lograr la salida del haz. El medio activo es donde se lleva a cabo la amplificación óptica y el que determina las propiedades del haz láser, como su potencia, su longitud de onda y si su emisión es continua o pulsada, entre otras. El bombeo se lleva a cabo para activar al medio y lograr la emisión.

El procesamiento de materiales con láser se basa en la interacción de la radiación electromagnética emitida por el dispositivo láser con la materia, y tiene el propósito de producir cambios en el material, como lo son la inducción de cristalización, el sinterizado de materiales, la inducción de cortes, el derretimiento, y la escritura de patrones, entre otros. Estos procesos se basan

en parámetros del láser y del material, como la longitud de onda del láser, la duración de los pulsos del láser, el coeficiente de absorción del material.

En particular, la utilización de radiación láser como tratamiento térmico consiste en someter una película delgada a un haz láser con el fin de brindar la energía suficiente para mejorar sus propiedades, ya sean estructurales, morfológicas, ópticas o eléctricas. Este método presenta algunas ventajas en comparación con los métodos convencionales. El láser ofrece una fuente de calentamiento localizada, ya que su energía se encuentra confinada en el diámetro de la cintura del haz, lo cual permite realizar tratamientos puntuales o en movimiento, con ayuda de sistemas de traslación. En el trabajo de Meadows y sus colaboradores se analizó las líneas tratadas con un láser Nd:YAG, el área sin tratamiento y la frontera entre estas en películas delgadas de  $\text{CuInSe}_2$ , donde mostraron que el tratamiento láser homogeniza la composición química de la película, y mejora la cristalinidad de la película [36, 37]. Otra cualidad del tratamiento láser es que la temperatura máxima alcanzada en el procesamiento de la película delgada depende de sus propiedades térmicas, del coeficiente de absorción, en la longitud de onda del láser, así como del tiempo de interacción entre el haz y la muestra.

Asimismo, la zona de afectación térmica está limitada por la difusión térmica en la película delgada y la profundidad de penetración a la longitud de onda seleccionada, por lo que este método ofrece selectividad, es decir, la posibilidad de procesar una sola capa, ajustando los parámetros de la irradiación. Por

ejemplo, Simonds y sus colaboradores trataron una capa de CdTe en una estructura multicapas de vidrio/FTO/CdS/CdTe con un láser de Nd:YAG ( $\lambda=1064$  nm), pues en esa longitud de onda existía absorción debido a los defectos presentes en la estructura cristalina del material absorbedor, logrando mejoras en sus propiedades optoelectrónicas [38, 39].

El utilizar láseres puede inducir tratamientos tanto en el bulto como también en la superficie de las películas delgadas. Por ejemplo, Cheng y sus colaboradores encontraron que, variando la frecuencia de un láser de fibra con pulsos de femtosegundos, se puede inducir cristalización en películas delgadas de ITO y lograr simultáneamente la inducción de estructuras periódicas en la superficie de la película delgada [40]. Por último, el tiempo de tratamiento láser es menor que los tiempos necesarios en los tratamientos convencionales, como el recocido [41].

A pesar de las ventajas que ofrece la irradiación láser para el procesamiento de películas delgadas, los parámetros del tratamiento se deben estudiar con cautela, pues un exceso de energía puede inducir daños en los materiales. El daño más común es la ablación láser, la cual consiste en la remoción de material debido a la alta fluencia, la cual evapora material de la superficie. Por ejemplo, Yoo et al mostraron el fenómeno de ablación en películas delgadas de ITO irradiadas con un láser pulsado ( $\lambda=1064$  nm). El material irradiado directamente se evaporó, mientras que la periferia de la zona irradiada se derritió y recristalizó, sugiriendo que el tratamiento láser alcanzó la temperatura de fusión del ITO (mayor a 2000

K) [42]. De igual manera, el trabajo de Li y sus colaboradores en el tratamiento de películas delgadas de FTO con un láser de Nd:YVO<sub>4</sub>, con longitud de onda de 532 nm, frecuencia de 1 kHz y duración de pulso de 1-2 ns, sustenta que la ablación láser limita el rendimiento de las películas delgadas, pues deteriora las microestructuras, las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas [43, 44]. Asimismo, la alta fluencia de energía también puede romper las microestructuras de las películas delgadas, como lo observaron Peng y sus colaboradores cuando procesaron películas delgadas de ITO con un láser Nd:YAG ( $\lambda=1064$  nm), con tamaño de pulso de 300 ns, frecuencia de repetición de 10 kHz, tamaño de punto de 726  $\mu\text{m}$ , al utilizar una fluencia de 3000 W/cm<sup>2</sup> durante 1 minuto, lo cual permitió llegar a una temperatura superior al umbral para las quebraduras, i.e. superior a 1250 K [45].

De igual manera, al realizar un escaneo se debe tener en mente que el recalentamiento de la superficie debido a la superposición de dos puntos tratados puede generar zonas no uniformes o incluso remoción de material. Por ejemplo, Cheng y sus colaboradores mostraron que, a una distancia entre líneas de 2.5  $\mu\text{m}$ , con velocidad de escaneo de 25 mm/s, las energías de 148, 178 y 243 nJ producen anillos de material cristalino, donde el centro son huecos debido a la ablación presentada en las películas delgadas de ITO [46].

### **1.5.1. Procesamiento de materiales con láseres continuos**

Cuando incide el haz láser en el material, este se absorbe por los electrones libres y la energía se propaga hacia la red. Para evaluar el proceso inducido en el material es necesario tomar en cuenta las escalas de tiempo de tres fenómenos característicos: el enfriamiento de los electrones, con un tiempo característico del orden de picosegundos, el tiempo de calentamiento de la red, en el orden de nanosegundos, y el tiempo de duración del pulso del haz láser [47]. Si el tiempo de duración del haz se encuentra en el orden de milisegundos, o es continuo, la energía del haz se propaga por la red cristalina, produciendo calor. Dependiendo de la cantidad de calor es el fenómeno que se origina, los cuales pueden ir desde la inducción de cristalización hasta la remoción de material y los cortes láser.

El uso de láseres continuos para inducir tratamientos térmicos ha sido reportado en la literatura. Por ejemplo, Chen y sus colaboradores lograron inducir la fase anatasa en películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  utilizando un láser continuo de fibra<sup>1</sup>, con el cual alcanzaron temperaturas en el rango de 500 a 850°C variando el tiempo de exposición entre 10 y 18 segundos utilizando una densidad de energía de 102  $\text{W}/\text{cm}^2$  [48]. De igual manera, Chen et al mostraron que un tratamiento térmico inducido por láser de  $\text{CO}_2$  puede mejorar la cristalinidad de películas delgadas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  y sus propiedades luminiscentes [49].

---

<sup>1</sup> Un láser de fibra es láser de estado sólido, el cual utiliza una fibra óptica como medio activo. La fibra óptica se encuentra dopada con tierras raras como erbio, neodimio, iterbio, entre otros elementos. Este tipo de sistema láser utiliza un bombeo con diodos láser para estimular la emisión de radiación electromagnética.

En el caso de las películas delgadas de ZnO, Jo y sus colaboradores combinaron el tratamiento térmico en horno con el tratamiento con láser de CO<sub>2</sub> para estabilizar el dopaje de galio en las películas delgadas de ZnO, sintetizadas por el método sol-gel [50]. Asimismo, Schütz et al procesaron películas delgadas de Al:ZnO con un láser de fibra (1070 nm) en una cámara de procesamiento y observaron mejoras en la transmitancia, la movilidad electrónica y la densidad de portadores de carga [51]. En otro trabajo, Jo y sus colaboradores compararon los efectos en las propiedades de películas delgadas de AZO debido a un tratamiento térmico en horno y un tratamiento con un láser de CO<sub>2</sub> seguido de un tratamiento en horno, donde encontraron que agregando el proceso con láser se puede lograr el crecimiento cristalino y disminuir la resistividad de las películas delgadas de AZO [52]. Conocer el efecto de la potencia en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas es fundamental para establecer los parámetros adecuados. Chen y sus colaboradores estudiaron las propiedades de películas delgadas de Ga:ZnO irradiadas con un láser de CO<sub>2</sub>, variando la potencia en el rango de 1.40 a 6.29 W, y encontraron que la potencia de 4.35 W obtiene mejores propiedades ópticas mientras que potencias superiores a 5.30 W inducen daños en la película delgada [53].

### ***1.5.2. Procesamiento de materiales con láseres pulsados***

Cuando se ilumina un material con un láser pulsado, la duración del pulso determina el tipo de interacción que existe entre el haz y la muestra. Si el tiempo de duración del pulso es del orden de nanosegundos, la energía absorbida se

transmite a toda la red cristalina, por lo que se puede cristalizar, derretir o evaporar material. Por otro lado, un láser con pulsos ultracortos, es decir, con pulsos de duración de pico- o femtosegundos, otorga su energía a los iones de la red cristalina, lo cual permite la modificación de la estructura cristalina de los materiales [54].

Cuando se procesan materiales con láseres pulsados, los parámetros de irradiación, como duración de los pulsos y la fluencia, son determinantes para la evaluación del tratamiento láser. Tseng y sus colaboradores mostraron que la fluencia tiene un impacto en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas delgadas, ya que, al irradiar películas delgadas de ITO, haciendo un escaneo con un láser de femtosegundos, se inducía cristalización en el material, formando distintas microestructuras en la superficie y cambiando la coloración de las películas de acuerdo con la fluencia utilizada [55]. La tabla 5 muestra una colección de trabajos de inducción de cristalización en películas delgadas semiconductoras mediante irradiación de láseres pulsados, donde se reportan los parámetros de irradiación, como el tipo de láser, la fluencia, las frecuencias, entre otros.

**Tabla 5.** *Parámetros y resultados de tratamientos térmicos inducidos por láseres pulsados.*

<b>Autores</b>	<b>Material</b>	<b>Láser</b>	<b>Parámetros del tratamiento</b>	<b>Observaciones</b>
<b>Hong et al [56]</b>	ITO	Nd:YAG	• $\lambda=1064$ nm	Espesor inicial de las películas fue de 300 nm.

			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diámetro haz: 0.1 mm</li> <li>• Pulsos de 13 ns</li> <li>• Frecuencia: 170 kHz</li> <li>• Potencia: 2-2.6 W</li> <li>• Velocidad escaneo: 600 mm/s</li> <li>• Espaciamiento entre líneas de 0.01 mm</li> </ul>	Las películas delgadas irradiadas muestran una orientación preferencial en el plano (2 2 2), correspondiente a la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo del Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . La irradiación láser disminuyó el espesor de las películas delgadas
<b>Li et al [57]</b>	SnO <sub>2</sub>	Láser excimer	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\lambda=351</math> nm</li> <li>• Diámetro haz: 1.7 cm</li> <li>• Frecuencia: 10 Hz</li> <li>• Energía por pulso: 300 mJ</li> <li>• Fluencia 40 mJ/cm<sup>2</sup></li> <li>• Duración de 20 minutos</li> </ul>	El procesado se realizó con el haz expandido, con diámetro de 1.7 cm, cubriendo la película delgada de 1 cm <sup>2</sup> .
<b>Scorticati et al [58]</b>	FTO	Yb:YAG	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 343 nm</li> <li>• Diámetro haz: 17 <math>\mu</math>m</li> <li>• Pulsos de 6.7 ps</li> <li>• Frecuencia de 100 kHz</li> <li>• Fluencia: 0.17-0.26 J/cm<sup>2</sup></li> </ul>	Las muestras se recristalizan mediante el tratamiento láser y, a baja fluencia, se obtienen estructuras periódicas en la superficie.

Las películas delgadas de ZnO se han sometido a tratamientos térmicos mediante irradiación con láseres pulsados con el fin de mejorar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas. Fiaschi y sus colaboradores procesaron las películas delgadas con un láser excimer XeCl ( $\lambda=308$  nm) en una cámara de vacío, variando la fluencia desde 130 hasta 1018 mJ/cm<sup>2</sup>, con un ritmo de 20 pulsos por segundo y duración de pulso de 20 ns, logrando

estructuras con menor cantidad de defectos estructurales y, simultáneamente, reportaron la ablación de las películas delgadas a partir de una fluencia de 200 mJ/cm<sup>2</sup> [59]. Asimismo, Khan et al utilizan un láser Nd:YAG en su tercer armónico ( $\lambda=355$  nm), con duración de pulso de 70 ps, frecuencia de 15 Hz, energía de pulso de 6 mJ y diámetro de la cintura de haz de 6 mm, para procesar películas delgadas de ZnO y AZO, y reportan que el tamaño de cristalito disminuyó de 12.29 a 8.74 nm para ZnO, mientras que para el AZO aumentó de 11.24 a 11.98 nm, logrando cambiar sus valores de  $E_g$  de 3.14 y 3.17 a 3.10 y 2.96, para ZnO y AZO, respectivamente [60].

La velocidad de barrido juega un papel importante en el tratamiento láser, pues ofrece un control sobre el tiempo de exposición a la irradiación láser. Hsieh et al sometieron películas delgadas de AZO de 200 nm a un tratamiento térmico inducido por un láser de Nd:YVO<sub>4</sub> ( $\lambda=355$  nm) con energía de 6.12  $\mu$ J, pulsos de 30 ns, frecuencias en el rango de 40-70 kHz, variando las velocidades de traslación desde 400 hasta 800 mm/s, donde encontraron que el láser promovió el crecimiento del plano cristalino (0 0 2) del ZnO y las velocidades más bajas exhiben un tamaño de cristalito mayor [61]. De igual manera, Scorticati y sus colaboradores procesaron películas delgadas de AZO, con espesores desde 137 hasta 860 nm, utilizando un láser de pulsos ultracortos (6.7 ps) de Yb:YAG ( $\lambda=343$  nm) en una cámara con atmósfera de argón, con frecuencia de 200 y 400 kHz, tamaño de punto entre 330-390  $\mu$ m, velocidades de escaneo de 1700 y 1950 mm/s, fluencias entre 0.036 y 0.052 J/cm<sup>2</sup>, lo cual logró una reducción de la

resistividad de las películas mediante un tratamiento de los defectos presentes en las películas [62].

A pesar del avance en el procesamiento de ZnO y AZO en trabajos previos, éstos no muestran una optimización de los parámetros de irradiación y su relación con las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas; además de esto, los procesos se llevan a cabo en una cámara con atmósferas controladas o en vacío, lo cual limitaría su escalabilidad industrial.

## **1.6. Hipótesis**

La irradiación láser sobre películas delgadas de ZnO y Al:ZnO, sintetizadas por pulverización catódica, modificará la cristalinidad de las películas, mejorando de esta forma las propiedades ópticas y de fotoconductividad.

## **1.7. Objetivos**

### ***1.6.1 Objetivo general***

Obtener películas delgadas semiconductoras de ZnO y Al:ZnO uniformes mediante pulverización catódica e irradiarlas con láser de CO<sub>2</sub> para promover la cristalización de los compuestos.

### ***1.6.2 Objetivos particulares***

- Sintetizar las películas delgadas de ZnO y Al:ZnO en sustratos de vidrio común mediante la técnica de pulverización catódica.

- Irradiar las películas delgadas con láser continuo de CO<sub>2</sub>.
- Optimizar los parámetros de irradiación, como potencia, densidad de potencia, velocidad de barrido y tiempo de exposición.
- Determinar la estructura cristalina de las películas delgadas previo y después de la irradiación mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman.
- Inspeccionar el estado químico y composición elemental previo a la irradiación láser utilizando espectroscopía XPS.
- Evaluar las propiedades morfológicas de las películas delgadas antes de la irradiación mediante microscopía electrónica de barrido.
- Estudiar los cambios morfológicos debido al tratamiento láser mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.
- Comparar las propiedades ópticas de las películas delgadas antes y después de la irradiación.
- Examinar las propiedades eléctricas de las películas delgadas mediante pruebas de fotorrespuesta.

# Capítulo 2: Metodología

## **2.1 Materiales y equipo**

La síntesis de las películas delgadas de ZnO y AZO requirió de los siguientes materiales:

- Blanco de ZnO (Kurt Lesker, pureza 99.99%)
- Blanco de AZO (Kurt Lesker, dopaje con Al 2 wt%)
- Sustratos de vidrio
- Gas Argón

El siguiente equipo y materiales fue utilizado durante el tratamiento láser para las películas delgadas:

- Láser CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,640$  nm) modelo DIAMOND 150K de Coherent Inc. Este sistema láser puede trabajar en un rango de 1 a 150 W, la cual se controla mediante el ancho y la duración del pulso de control.
- Sistema de traslación compuesto por platinas, motores a pasos y controlado por un Arduino UNO.
- Cámara termográfica modelo Ti125 de Fluke, la cual puede medir temperaturas en un rango de 10 a 350 °C.

## **2.2 Síntesis de películas delgadas de ZnO y AZO**

La síntesis de películas delgadas de ZnO y AZO se realizó mediante la técnica de pulverización catódica RF (*RF magnetron sputtering*) utilizando el equipo Intercovamex TE-12P. El sistema de erosión consiste en una cámara de cuarzo conectada a un sistema de vacío conformado por una bomba mecánica y una

bomba turbomolecular, con una capacidad de evacuación de 1000 L/s y que alcanza un vacío de  $1 \times 10^{-5}$  Torr. El sistema está equipado con un magnetrón de 1 pulgada de diámetro. El sistema tiene conexiones para introducir gases de alta pureza de Ar, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La entrada de dichos gases se encuentra controlada por flujómetros electrónicos. El porta sustratos colocado frente al magnetrón cuenta con un calefactor equipado con termopar para medir la temperatura. Dentro de la cámara se encuentra un sensor de celda de cuarzo, el cual ayuda en el monitoreo de la tasa de depósito. El plasma se genera con una fuente de voltaje de radiofrecuencia para evaporar los blancos de ZnO y AZO.

Primero, se colocó el blanco cerámico sobre el magnetrón y el sustrato en el porta sustratos. Luego, se evacuó la cámara hasta llegar a una presión base de  $7.0 \times 10^{-5}$  Torr. Al estabilizar la presión base, se introdujo gas Ar de alta pureza en la cámara con un flujo de 20 sccm, hasta llegar a 60 mTorr. Una vez alcanzada la presión de trabajo, se acciona la potencia de radiofrecuencia, la cual fue 80 W en los experimentos, para formar el plasma y comenzar con el depósito. Se utilizaron dos tiempos de depósito: 10 y 15 minutos, durante los cuales se monitoreó la tasa de depósito mediante el sensor de cuarzo.

De esta manera, se prepararon dos películas delgadas de ZnO, para 10 y 15 minutos de depósito (ZnO-10, ZnO-15). Similarmente, se prepararon dos películas de AZO, para 10 y 15 minutos de depósito (AZO-10, AZO-15). Estas muestras serán analizadas antes y después de ser sometidas a irradiación láser.

### **2.3 Tratamiento láser**

Las películas delgadas de ZnO y AZO se sometieron a un tratamiento con láseres de CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ). Los tratamientos térmicos inducidos por láser se describen en las siguientes secciones.

Para el tratamiento con láser de CO<sub>2</sub>, se utilizó un sistema láser DIAMOND K-150 de Coherent Inc, el cual emite un haz continuo, con potencia ajustable en el rango de 1 a 150 W, el cual se muestra en la figura X. Antes de realizar el tratamiento láser, se realizó una variación en los parámetros con el fin de seleccionar los parámetros óptimos. Los parámetros que se variaron fueron la potencia, el tiempo de exposición, el tamaño del diámetro del haz, la velocidad de barrido. La potencia se varió en el rango de 1—7 W, el cual es el rango en el que se reportan los trabajos previos de la literatura para tratamiento de láser CO<sub>2</sub> en películas de ZnO, Al:ZnO y Ga:ZnO. El tiempo de exposición se varió en 10, 15 y 20 s, mientras que los tamaños de spot fueron 0.1, 0.15, y 0.22 mm. La velocidad de barrido se varió en tres niveles: 1.5, 2.0 y 2.5 mm/s. La combinación de parámetros se visualizó mediante microscopía óptica y los parámetros óptimos, i.e. aquellos que induzcan un cambio en la superficie de la película delgada, sin dañarla mediante quebraduras o ablación, son los que se utilizaron para el tratamiento.



**Figura 4.** Láser de CO<sub>2</sub> modelo DIAMOND 150K, de Coherent Inc.

El tratamiento láser consistió en realizar un escaneo de la superficie de las películas delgadas, haciendo uso del sistema de traslación, la configuración del arreglo experimental se presenta en la figura 5. Las potencias seleccionadas para el tratamiento fueron 4 y 5 W, mientras que la velocidad del sistema de traslación se mantiene fija en 2.54 mm/s y el espaciamiento entre líneas de tratamiento es de 3 mm. El tratamiento láser fue realizado sin contar con atmósfera controlada, es decir, se realizó a presión atmosférica, en aire, a temperatura ambiente (25 °C). La temperatura de la superficie de la película delgada se monitoreó por medio de la cámara termográfica Ti125 de Fluke.



**Figura 5.** Arreglo experimental para el tratamiento láser. La película delgada se monta en el sistema de traslación compuesto por platinas, motores a pasos y un controlador Arduino, para trasladar la muestra, manteniendo fijo el haz láser.

### **2.3 Caracterización de las películas delgadas**

Las películas delgadas se estudiaron previo y después de la irradiación con láser, con el fin de evaluar los cambios en sus propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas.

### **2.3.1 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica experimental que nos ayuda a conocer la estructura cristalina de los materiales. Los rayos X se producen cuando un haz de electrones de alta energía, acelerados a través de alto voltaje (en el orden de miles de volts), colisionan con un blanco metálico. Los electrones interactúan con los electrones orbitales o los núcleos del blanco por tres mecanismos diferentes que dan lugar a emisiones energéticas diferentes: infrarroja, y dos emisiones características (I y II). De la segunda emisión, debido a la colisión, un electrón de la capa K que ha sido arrancado deja un hueco, lo cual es inestable para el átomo, y otro de una capa más externa (L,M,N,O,P) ocupará ese hueco. Este proceso va acompañado de la emisión de un fotón de rayos X con energía igual a la diferencia de las energías de enlace del electrón en cada capa.

La difracción de rayos X está descrita por la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de la fuente de rayos X,  $\lambda$ , con las direcciones de intensidad máxima, tal que

$$n\lambda = 2d \sin 2\theta, \quad (2.1)$$

donde  $n$  es el orden de difracción,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas de ZnO y AZO, previo y después de la irradiación con láser, se estudió utilizando un difractómetro Empyrean de PANalytical, el cual hace uso de la radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ), operando a 45 kV y 40 mA, barriendo un ángulo  $2\theta$  en el rango  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , con un

paso de  $0.08^\circ$ . El patrón obtenido se comparó con los patrones de las bases de datos cristalográficas para asignar los planos de difracción de las películas delgadas. Asimismo, utilizando los planos cristalográficos de la película delgada se calcularon los anchos de pico y los tamaños de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer.

### ***2.3.2 Espectroscopía Raman***

La espectroscopía Raman es una técnica experimental que se basa en la dispersión inelástica de la luz. En el proceso Raman, la dispersión de la luz se debe a los modos ópticos de cuasipartículas en el sólido. Los dispersores en este caso son fonones ópticos, aunque también pueden participar otras cuasipartículas tales como plasmones o excitaciones electrónicas. Los fonones son cuantos de vibraciones atómicas en sólidos cristalinos.

La técnica consiste en hacer incidir un láser sobre la muestra y se examina la luz dispersada por dicha muestra, la cual puede ser de una frecuencia igual, mayor o menor. La dispersión a frecuencias distintas a la de la luz incidente se conoce como dispersión Raman y contiene información sobre la composición química de la muestra, como la naturaleza de los enlaces, ya que las variaciones de frecuencia se pueden asociar a las energías fundamentales de vibraciones y rotaciones. Debido a que cada molécula tiene distintas energías fundamentales asociadas a vibraciones y rotaciones, es que este método sirve para identificar la presencia de diferentes especies químicas dentro de las muestras.

En este trabajo se estudió la composición de la muestra mediante espectroscopía Raman utilizando un espectrofotómetro Horiba LABRam a una longitud de onda de 532 nm, realizando un barrido del corrimiento de Raman en el rango 200 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro obtenido se comparó con trabajos encontrados en la literatura.

### **2.3.3 Espectroscopía XPS**

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos es una herramienta de caracterización de la composición elemental y estado químico de las muestras. Esta técnica se basa en irradiar la muestra con un haz de rayos X, los cuales liberan electrones de las capas internas de la muestra. La energía de dichos electrones es analizada por un sistema de detectores para determinar la energía de cada nivel atómico y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor y conocer por lo tanto, la composición química de la muestra.. A pesar de que los rayos X penetran dentro de la muestra, los electrones observados pertenecen a los primeros 10 nm de la muestra, por lo que esta técnica se considera de análisis superficial.

Las películas delgadas de ZnO y AZO se sometieron al análisis químico y composición elemental mediante XPS utilizando un equipo Thermo Scientific K-alpha, el cual utiliza una radiación de rayos X, Al  $K\alpha$ , con energía 1486.4 eV y un

spot de 400  $\mu\text{m}$ . Todos los espectros se ajustaron utilizando la energía del carbón adventicio (C 1s en 284.6 eV). Los análisis de alta resolución se emplearon para evaluar el estado químico de los elementos de interés, Zn, O, y Al, respectivamente.

#### ***2.3.4 Medición del espesor***

La medición del espesor de las películas delgadas se llevó a cabo utilizando un perfilómetro óptico FILMETRICS F-20. El perfilómetro óptico mide el espectro de reflectancia de la muestra, en este caso, las películas delgadas de ZnO y Al:ZnO, para realizar un ajuste del espectro y obtener el espesor de la muestra.

#### ***2.3.5. Microscopía óptica***

La microscopía óptica es una técnica de caracterización que nos permite visualizar la superficie de los materiales. Esta técnica consiste en utilizar una fuente de iluminación y, mediante el uso de lentes objetivo, enfocar la imagen de transmisión o reflexión del material analizado. El microscopio óptico en modo de transmisión fue utilizado para visualizar los cambios morfológicos que ocurren a escala micrométrica en las películas delgadas debido a la irradiación láser. El equipo utilizado es el microscopio Nikon Eclipse Ti-U, en el modo de transmisión y un lente de 10x.

### **2.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica experimental que consiste en enfocar un haz de electrones para observar la morfología de la muestra con resolución nanométrica. Cuando el haz de electrones incide en la muestra, este desencadena varios mecanismos, como la liberación de electrones secundarios, electrones transmitidos, energía dispersiva, electrones Auger, entre otros. El microscopio electrónico de barrido se adecúa con distintos detectores para medir los electrones de distintos tipos, de acuerdo con las necesidades de las muestras.

La morfología de las películas delgadas de ZnO y AZO fue estudiada por SEM antes y después del tratamiento láser, para evaluar cambios en la topografía de la muestra. El equipo utilizado fue un microscopio JEOL 6010 Plus operando a 15.00 kV y magnificaciones de 100x, 300x, 500x, 1000x, y 2500x. Asimismo, se llevó a cabo simultáneamente la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para detectar los elementos de interés en las películas delgadas, como Zn, O y Al.

### **2.3.7. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La microscopía de fuerza atómica es una técnica de escaneo de muestras (*scanning probe technique*) que es adecuada para analizar la topografía de la superficie de una muestra, sin importar si es conductora o aislante. Los componentes básicos de un microscopio de fuerza atómica son la punta de

escaneo, el láser, los espejos, el escáner bidimensional, el escáner de la altura, el fotodetector y el procesador de la información.

La topografía de las películas delgadas se analizó en este trabajo utilizando el equipo experimental Horiba AIST-NT con AFM acoplado en el modo de contacto intermitente utilizando una punta de silicio (Si) con un radio de 10 nm y una constante de resorte de 40 N/m y frecuencia de resonancia de 300 kHz. Los escaneos se realizaron en muestras de 2µm X 2µm, con un espacio computacional de 512 x 512 píxeles. Las micrografías obtenidas por un AFM no sólo sirven para visualizar la muestra, también contienen información detallada sobre la topografía de esta. Uno de los análisis mas comunes es extraer la información del perfil de alturas. Con esta información, se puede obtener la rugosidad de las películas utilizando la fórmula

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum(z_n - \bar{z})^2}{n - 1}} \quad (2.2)$$

donde  $z_n$  es la altura cada uno de los datos,  $\bar{z}$  es la altura promedio de los datos y n es el número total de los datos en la muestra.

### **2.3.8. Espectroscopía UV-Vis-NIR**

La espectroscopía UV-Vis-NIR es una herramienta para conocer las propiedades ópticas de las muestras. Esta técnica hace incidir luz sobre el material que se desea analizar y se analiza la proporción de luz que se transmite, absorbe o refleja. Un experimento de espectroscopía UV-Vis-NIR requiere de la fuente de

radiación electromagnética, la muestra, un blanco o fondo y detectores. La fuente que se utiliza son lámparas de tungsteno y deuterio, ya que éstas emiten luz en la sección del espectro electromagnético de interés, 250 a 2500 nm. El blanco se utiliza para medir las propiedades ópticas del sustrato, para que al restarlas del espectro medido tenemos sólo el efecto de la película delgada.

La transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de ZnO y AZO fueron estudiadas previo y posterior al tratamiento láser mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis-NIR en el rango de 200 a 1100 nm utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 en el modo de transmitancia y reflectancia especular. La transmitancia promedio en el espectro visible se calculó integrando el espectro de transmitancia en la región visible, es decir, resolviendo

$$\bar{T} = \frac{1}{370 \text{ nm}} \int_{380}^{750} T(\lambda) d\lambda, \quad (2.3)$$

mientras que la reflectancia promedio en el visible se calculó utilizando la fórmula

$$\bar{R} = \frac{1}{370 \text{ nm}} \int_{380}^{750} R(\lambda) d\lambda. \quad (2.4)$$

La energía de banda prohibida, también conocida como bandgap, es la energía necesaria para lograr una transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Esta energía puede ser estimada utilizando el método de Tauc

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g), \quad (2.5)$$

donde  $h$  es la energía,  $\gamma$  tiene un valor de  $\frac{1}{2}$  para las transiciones directas,  $E_g$  es el bandgap óptico y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, el cual es estimado a partir del espectro de transmitancia ( $T$ ) y del espesor de la muestra,  $d$ , como

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}. \quad (2.6)$$

### **2.3.9. Pruebas de fotoconductividad**

Debido a la aplicación de las películas delgadas de ZnO y AZO como capas ventana, la medición de la respuesta eléctrica de las películas en oscuridad y bajo iluminación es de gran interés. El equipo necesario para llevar a cabo experimentos de fotorrespuesta consiste en una fuente de voltaje Keithley, un foco como fuente de iluminación y pintura de carbón para diseñar electrodos en la película delgada. Las mediciones de fotorrespuesta consisten en someter las películas delgadas a un voltaje fijo mediante electrodos (5 V) y medir la corriente en función del tiempo, formando intervalos de oscuridad (20 s) e iluminación (20 s). Partiendo de la ley de Ohm se puede llegar a una expresión para la fotoconductividad en términos de parámetros conocidos como el espesor de la película ( $d$ ), el tamaño de electrodo ( $L_1$ ), la distancia entre electrodos ( $L_2$ ), el voltaje ( $V$ ) y la corriente ( $I$ ), de tal forma que la conductividad se puede calcular como como

$$\sigma = \frac{IL_1}{VdL_2}, \quad (2.7)$$

## Capítulo 3: Resultados y discusión

### **3.1 Caracterización de las películas delgadas previo al tratamiento láser**

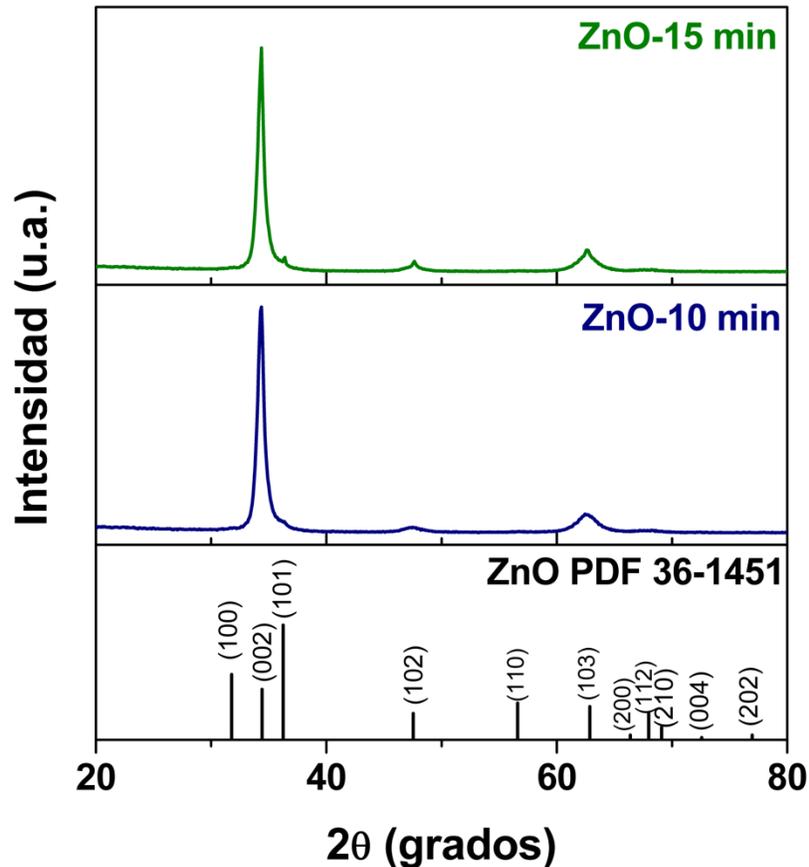
Las películas delgadas de ZnO y AZO sintetizadas se caracterizaron previo al tratamiento láser con el fin de conocer sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas y poder evaluar los cambios inducidos por la interacción de la muestra con la radiación electromagnética proveniente del láser.

#### ***3.1.1 Propiedades estructurales y estado químico***

##### **3.1.1.1 Difracción de rayos X (XRD)**

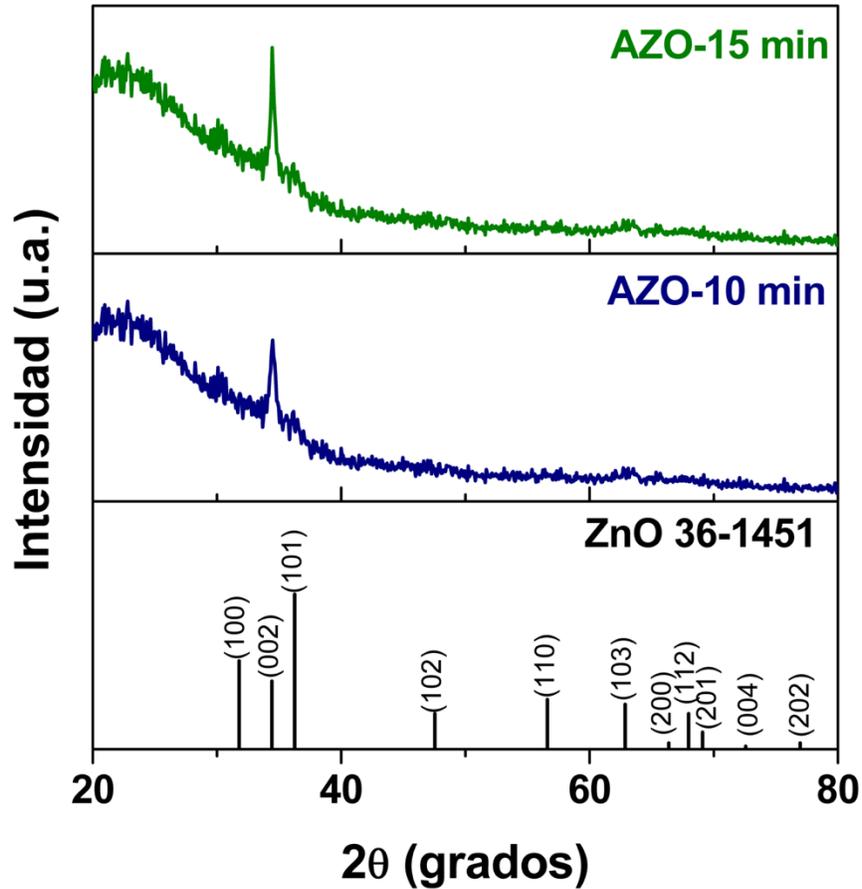
Las películas delgadas fueron sometidas a la difracción de rayos X para estudiar la estructura cristalina de los depósitos previo al tratamiento láser. Dichos estudios fueron realizados en un difractómetro Empyrean de PANALytical en un rango  $2\Theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . Los difractogramas obtenidos se muestran en las figuras 6 y 7, para ZnO y AZO, respectivamente, para 10 minutos de depósito. Las películas delgadas de ZnO presentan una estructura hexagonal tipo wurtzita correspondiente a la fase cincita del ZnO. Al comparar el difractograma de las películas delgadas sintetizadas con la carta cristalográfica (PDF 36-1451) se puede notar la naturaleza policristalina de la muestra, con un crecimiento preferencial en el plano (0 0 2), ubicado en  $2\Theta = 34.29^\circ$ . Este pico se encuentra recorrido  $0.132^\circ$  de la posición del plano (0 0 2) de la carta cristalográfica, lo que nos habla de un estrés presente en la película delgada. Algunos otros planos cristalográficos presentes en la película delgada son: (1 0 1), (1 0 2), (1 0 3), y (1 1 2). Utilizando la ecuación de Scherrer se obtuvo un tamaño de cristalito promedio de 7.23

nm. Estos resultados concuerdan con los trabajos previos de García Mendez y sus colaboradores, en los cuales sintetizaron películas delgadas de ZnO partiendo de un target metálico de Zn y utilizando una atmósfera reactiva de O<sub>2</sub> [14].



**Figura 6.** Difractograma de la película delgada de ZnO-10, comparada con la carta cristalográfica del ZnO hexagonal (PDF 36-1451).

En el caso de las películas delgadas de AZO, la estructura cristalina presente corresponde a la fase cincita del ZnO. Las películas delgadas presentan un crecimiento preferencial en la dirección (0 0 2) (PDF 36-1451) ubicado en  $2\Theta = 34.47^\circ$ , el cual se encuentra recorrido  $0.048^\circ$  de la posición del plano (0 0 2) de la carta cristalográfica. El tamaño de cristalito es de 5 nm.



**Figura 7.** Difractograma de la película delgada AZO-10, comparada con la carta cristalográfica del ZnO hexagonal (PDF 36-1451).

### 3.1.1.2 Espectroscopía Raman

En la estructura cristalina del ZnO, cada átomo de Zn está coordinado a 4 átomos de oxígeno. Las vibraciones de esta red están descritas por los modos  $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$  [63]. Dichos modos vibracionales están relacionados con la coordinación de los átomos de zinc y oxígeno [64]. Los modos A y B representan vibraciones dirigidas hacia el eje c. El modo  $A_1$  representa la oscilación del átomo de Zn en contra del átomo de O, generando una polarización debido a la polaridad del enlace Zn—O [65]. Los modos  $B_1$  no son activos en Raman; por un lado, el modo  $B_1^{\text{high}}$  representa el movimiento de la

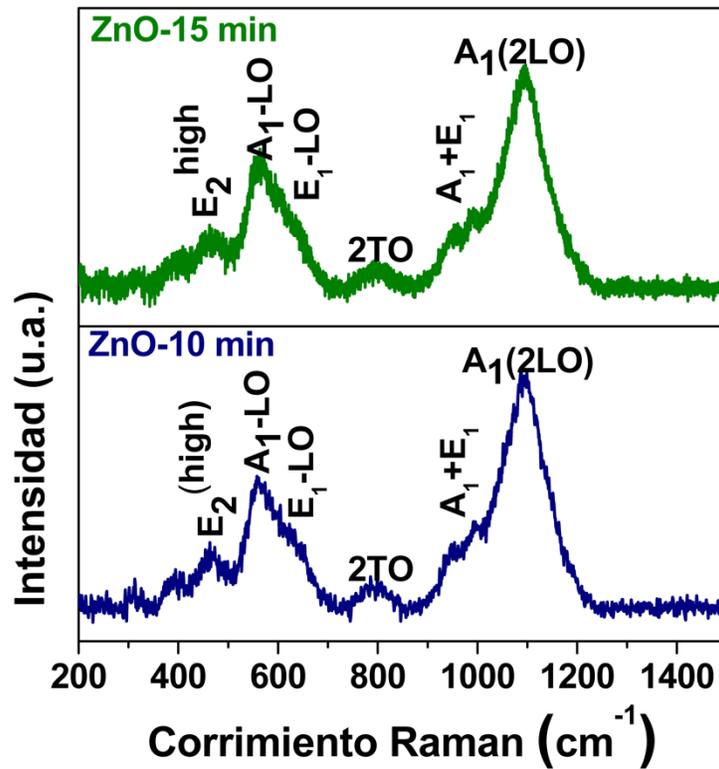
subred de átomos de oxígeno, mientras que el modo  $B_1^{low}$  representa el movimiento de la subred de átomos de zinc [65]. Por otro lado, los modos E son oscilaciones perpendiculares al eje c. Los modos  $E_1$  están relacionados con dos oscilaciones rígidas de las subredes, ocasionando una polarización, ocasionando vibraciones transversales y longitudinales [65]. Por otro lado, los modos  $E_2$  representan la oscilación de una subred, mientras la otra se mantiene en reposo. El modo  $E_2^{high}$  es la vibración de la subred de oxígeno, mientras que el modo  $E_2^{low}$  es la vibración de la subred de zinc [65]. Las posiciones teóricas para los modos activos en Raman se presentan en la tabla 6.

**Tabla 6.** Modos vibracionales reportados en la literatura para el ZnO hexagonal [63, 66].

<b>Modo Raman</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>
$E_2^{(low)}$	101
$E_2^{(high)}$	437
$A_1(TO)$	380
$A_1(LO)$	574
$E_1(TO)$	407
$E_1(LO)$	583

En el caso de películas delgadas orientadas perfectamente en la dirección (0 0 2), los modos que se observan son los modos  $E_2^{(low)}$ ,  $E_2^{(high)}$ , y  $A_1(LO)$ , donde  $E_2^{(low)}$  está asociado con las vibraciones de la subred de Zn,  $E_2^{(high)}$  confirma la cristalización de la estructura wurtzita del ZnO y  $A_1(LO)$  está relacionado con las vibraciones de la

orientación preferencial (0 0 2) [66]. La espectroscopía Raman se utilizó para estudiar la huella química de las películas delgadas de ZnO y AZO. Dicha técnica se llevó a cabo en un espectrofotómetro Horiba LabRam utilizando una longitud de onda de 532 nm. Las figuras 8 y 9 muestran los espectros Raman obtenidos para las películas de ZnO y AZO, respectivamente.

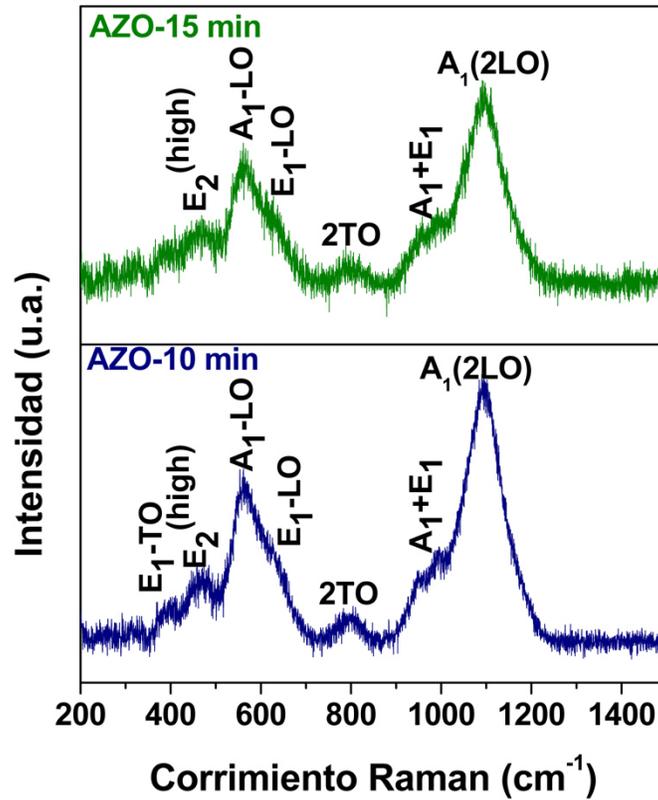


**Figura 8.** Espectro Raman de las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 y 15 min.

En cuanto a las películas delgadas de ZnO (10 min), la espectroscopía Raman localizó modos vibracionales asociados al sustrato en 786, 944, 991, y 1094  $\text{cm}^{-1}$ . La cristalización de la estructura tipo wurtzita del ZnO se confirmó debido a la presencia del modo  $E_2^{(\text{high})}$  en 465  $\text{cm}^{-1}$ . El modo localizado en 559  $\text{cm}^{-1}$  se asocia al modo  $A_1(\text{LO})$  del

ZnO, el cual confirma la orientación preferencial hacia el eje c. De igual manera, el espectro Raman detecta la presencia del modo  $E_1(\text{LO})$  en  $614 \text{ cm}^{-1}$ . La aparición de otros modos en la película delgada se debe a la naturaleza policristalina de la muestra, por lo que los otros planos cristalográficos determinados por XRD tienen distintas vibraciones asociadas.

La espectroscopía Raman de las películas delgadas ZnO (15 min) confirma la cristalización de la estructura tipo wurtzita del ZnO mediante el modo  $E_2^{(\text{high})}$  alrededor de  $467 \text{ cm}^{-1}$ . El pico alrededor de  $562 \text{ cm}^{-1}$  está asociado con el modo vibracional  $A_1(\text{LO})$  del ZnO, el cual se relaciona con la orientación preferencial del depósito. El pico ubicado en  $587 \text{ cm}^{-1}$  se asocia con el modo  $E_1(\text{LO})$ , mientras que el pico en  $624 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la orientación de granos hacia el eje a. Como podemos apreciar, esto se debe a la naturaleza policristalina de la muestra, la cual fue confirmada mediante XRD. De igual manera, los modos vibracionales asociados al sustrato se obtuvieron en 795, 956, 992, y  $1095 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 9.** Espectro Raman de películas delgadas de ZnO dopadas con Al (AZO) crecidas por 10 y 15 minutos.

En cuanto a las películas delgadas de AZO (10 min), la espectroscopía Raman confirmó la estructura tipo wurtzita del ZnO mediante el pico en  $468 \text{ cm}^{-1}$  asociado al modo vibracional  $E_2^{(\text{high})}$ . La orientación preferencial de la película delgada se confirma mediante el modo  $A_1(\text{LO})$ , el cual fue localizado en  $563 \text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, en el espectro Raman de la muestra aparecen dos picos ubicados en  $404$  y  $623 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales se asocian a los modos vibracionales  $E_1(\text{TO})$  y  $E_1(\text{LO})$ , respectivamente. Los picos ubicados en  $794$ ,  $946$ ,  $995$ , y  $1095 \text{ cm}^{-1}$  pertenecen a los modos vibracionales del sustrato.

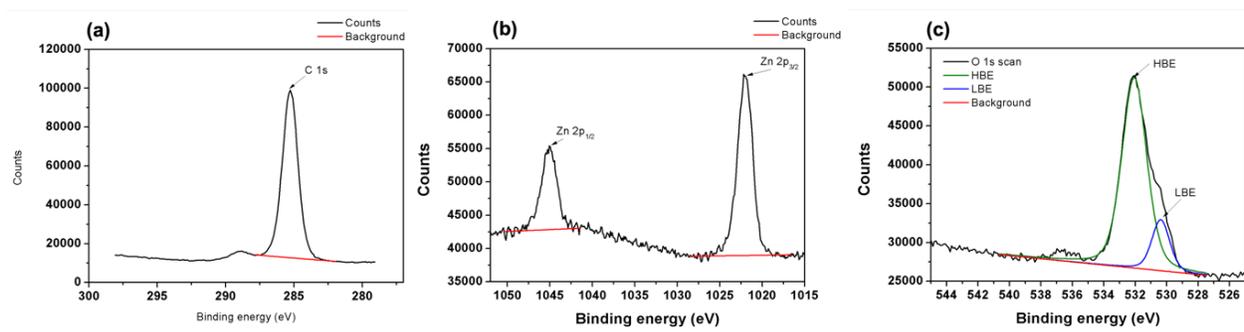
La espectroscopía Raman confirmó la estructura tipo wurtzita del ZnO en las películas delgadas de AZO (15 min), a través del pico en  $473\text{ cm}^{-1}$  asociado al modo vibracional  $E_2^{(\text{high})}$ . La orientación preferencial de la película delgada se confirma mediante el modo  $A_1(\text{LO})$ , el cual fue localizado en  $560\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, en el espectro Raman de la muestra aparece un pico ubicado en  $614\text{ cm}^{-1}$ , asociado a los modos vibracionales  $E_1(\text{LO})$ , respectivamente. Los picos ubicados en  $799$ ,  $970$ , y  $1095\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos vibracionales del sustrato.

### 3.1.1.3 Espectroscopía XPS

La espectroscopía XPS se utilizó para estudiar el estado químico de las películas delgadas de ZnO y AZO. Los espectros fueron relacionados con la energía del carbón adventicio C 1s ( $284.5\text{ eV}$ ), la cual se utiliza como referencia para la asignación de las energías a los elementos de interés, como Zn, O, y Al, respectivamente. Las ventanas de alta resolución se utilizaron para estudiar los estados de Zn 2p y O 1s, para el caso de las películas delgadas de ZnO, mientras que para las películas de AZO se estudiaron los espectros de Zn 2p, O 1s y Al 2p. Las figuras 10 y 11 muestran los espectros obtenidos para las películas delgadas de ZnO y Al:ZnO, respectivamente.

En el caso de las películas delgadas de ZnO, se detectó la señal correspondiente al estado C 1s en  $285.27\text{ eV}$ , con un FWHM de  $1.31\text{ eV}$ , el cual corresponde a la señal del carbono adventicio. Se estudió el estado Zn 2p, el cual cuenta con un doblete,  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ . Las energías detectadas fueron  $1045.08$  y  $1022\text{ eV}$ , para Zn  $2p_{1/2}$  y Zn  $2p_{3/2}$ , respectivamente. En el caso del oxígeno, el estado O 1s se deconvolucionó en dos

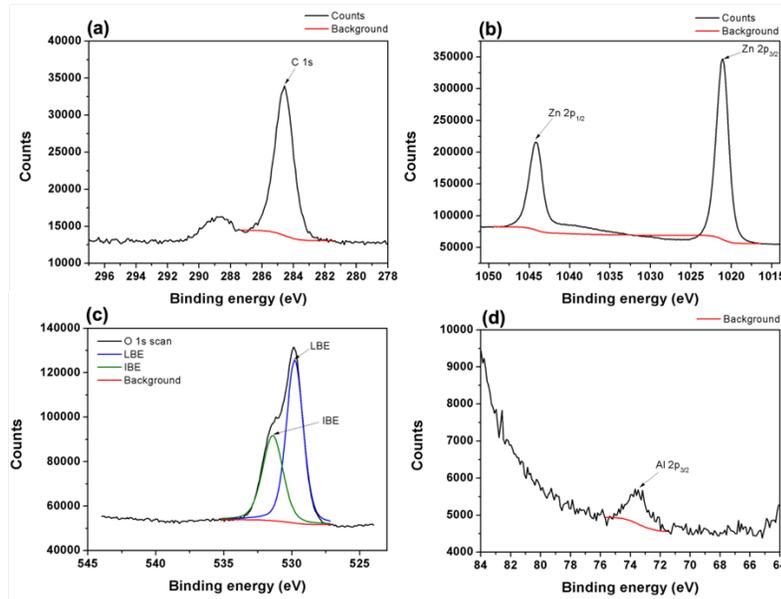
contribuciones, llamadas HBE y LBE (high binding energy y low binding energy, por sus siglas en inglés), las cuales están centradas en 532.06 y 530.38 eV, respectivamente. El pico LBE está relacionado con el enlace Zn–O de la red cristalina, reportado en la literatura entre 529.7–530.5 eV. El pico HBE se puede atribuir al oxígeno que se encuentra unido débilmente en la superficie de la película delgada, así como a la presencia de óxidos hidratados incorporados al dejar la cámara de depósito [67], ya que la energía detectada se encuentra entre 531.5 eV (característica del grupo OH) y 533 eV (característica del H<sub>2</sub>O) [67, 68]. Los valores encontrados para los picos de Zn 2p y O 1s corresponden con los reportados en la literatura [8, 67-71].



**Figura 10.** Espectros XPS correspondientes a la película delgada de ZnO crecida por 15 minutos. Ventanas de alta resolución: (a) C 1s, (b) Zn 2p, (c) O 1s

Por otro lado, para las películas delgadas de AZO, se detectó la señal correspondiente al C 1s en 284.59 eV, el cual corresponde a la señal del carbono adventicio. Se estudió el estado Zn 2p, para el cual se detectaron picos en 1044.17 y 1021.09 eV, las cuales se asocian a Zn 2p<sub>1/2</sub> y Zn 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente. En el caso del oxígeno, el estado O 1s se deconvolucionó en dos contribuciones, llamadas IBE y LBE (Intermediate binding energy y low binding energy, por sus siglas en inglés), las cuales están centradas en 531.4 y 529.78 eV, respectivamente. El pico LBE está relacionado con el enlace Zn–O de la red cristalina, mientras que el pico IBE se puede relacionar a iones O<sup>2-</sup> en regiones

deficientes de oxígeno dentro de la matriz de ZnO, con valores reportados entre 530.8–531.6 eV. El pico relacionado al Al 2p se ubicó en 73.44 eV, este valor se encuentra recorrido del valor para el aluminio metálico, 72.6 eV, por lo que el corrimiento se asocia con la oxidación del aluminio en la matriz de ZnO. Los valores encontrados para los picos de Zn 2p, O 1s y Al 2p corresponden con los reportados en la literatura [69-71].



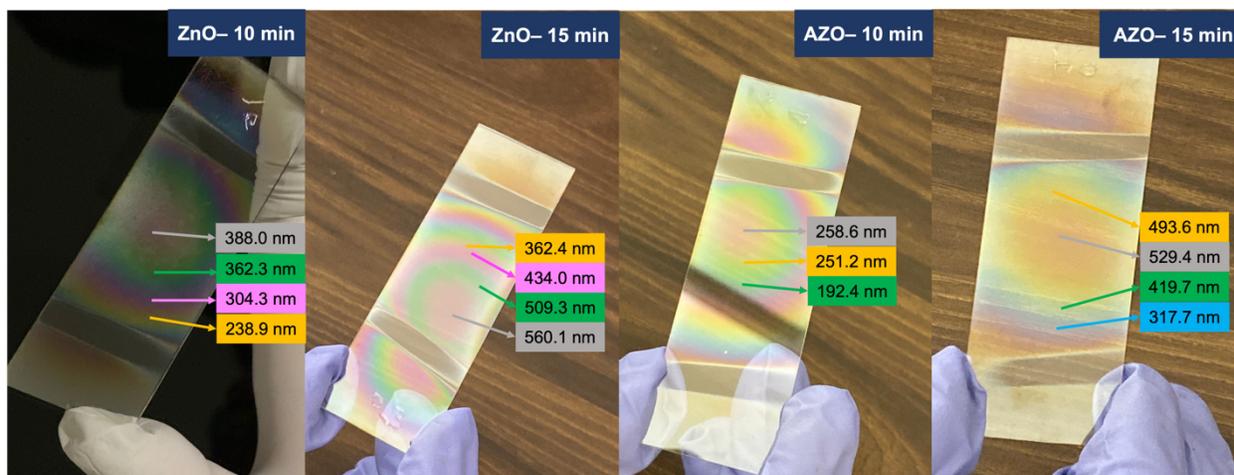
**Figura 11.** Espectros XPS correspondientes a la película delgada de ZnO crecida por 15 minutos. Ventanas de alta resolución: (a) C 1s, (b) Zn 2p, (c) O 1s, (d) Al 2p.

### 3.1.2 Propiedades morfológicas

#### 3.1.2.1 Medición del espesor

El espesor de las películas delgadas fue estudiado mediante un perfilómetro FILMETRICS F-20, el cual estima el grosor de los recubrimientos mediante los espectros de reflectancia de la muestra. La Fig. 12 muestra fotografías de las películas delgadas de ZnO y AZO, donde podemos observar el espesor de las diferentes zonas del depósito.

Las zonas centrales de las películas delgadas de ZnO tienen un espesor de 380 y 560 nm, para crecimientos de 10 y 15 minutos, respectivamente. En el caso de las películas delgadas de AZO, los espesores de las zonas centrales tienen valores de 258 y 529 nm, para películas sintetizadas por 10 y 15 minutos, respectivamente.

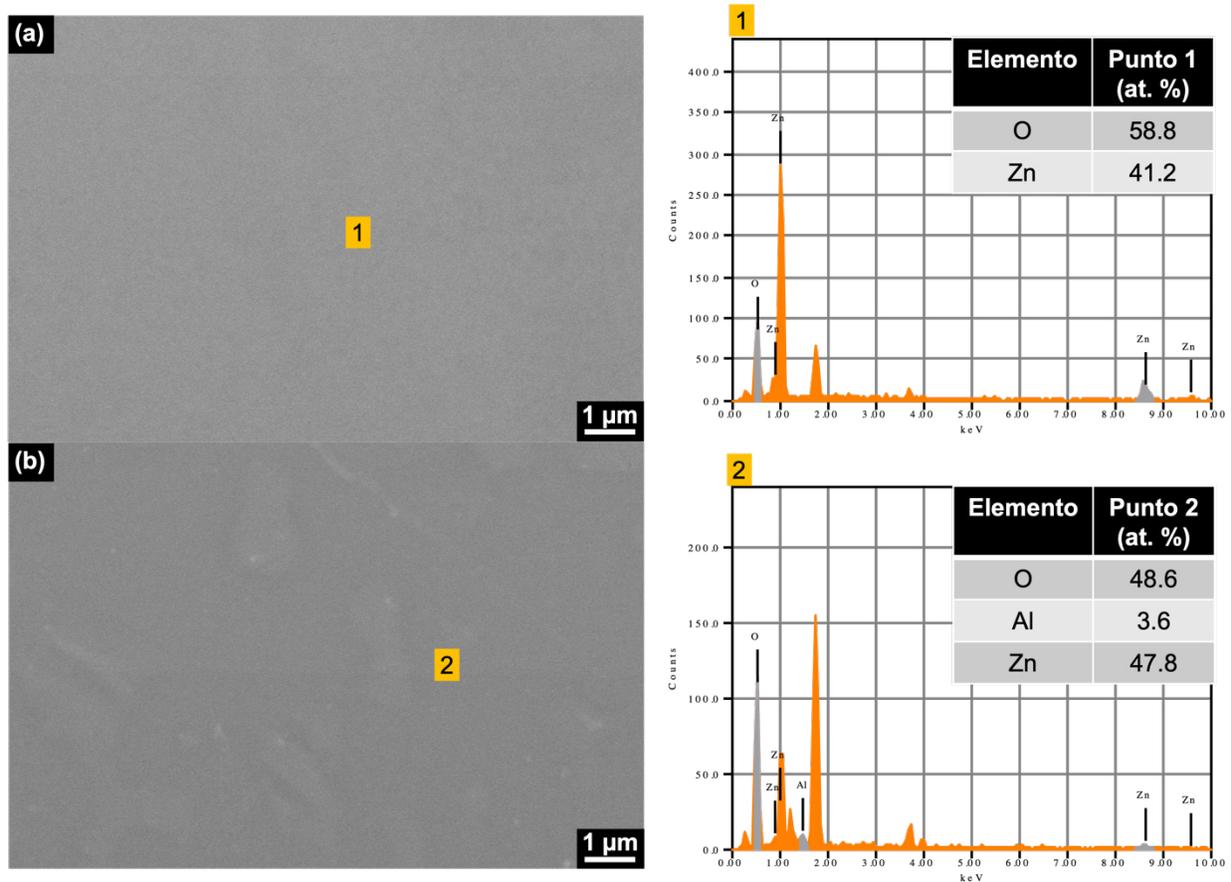


**Figura 12.** *Espesor inicial de las películas delgadas de ZnO y AZO.*

### 3.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La morfología inicial de las películas delgadas fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio JEOL 6010 Plus. La figura 13 muestra las micrografías obtenidas por esta técnica para las películas de ZnO-10 y AZO-10, así como su espectro EDS y la tabla de composición elemental. Las películas delgadas de ZnO-10 y AZO-10 presentan una superficie homogénea, sin fracturas ni agregados. Las

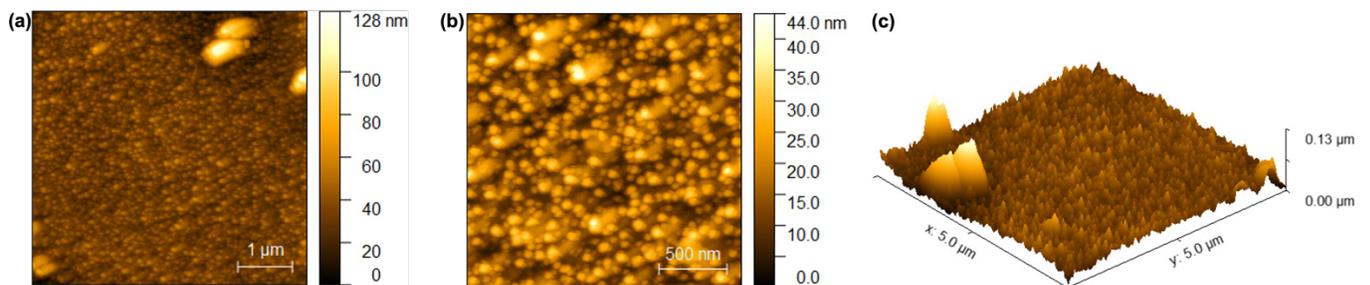
características morfológicas de las películas delgadas sintetizadas corresponden con las características esperadas de depósitos mediante la técnica de pulverización catódica. En el caso de las películas delgadas de ZnO, la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) confirma la presencia de los átomos de Zn y O. De manera similar, la técnica de EDS detectó átomos de Zn, O y Al en la superficie de la película delgada. Los espectros EDS de los puntos seleccionados para las películas delgadas de ZnO y AZO se muestran en dentro de la Fig. 13, junto con las composiciones atómicas en at.%.



**Figura 13.** Microscopías de las superficies de las películas delgadas (a) ZnO-10 y (b) AZO-10. Los puntos marcados como 1 y 2 refieren a los lugares donde se recopiló el espectro EDS y la composición elemental obtenida.

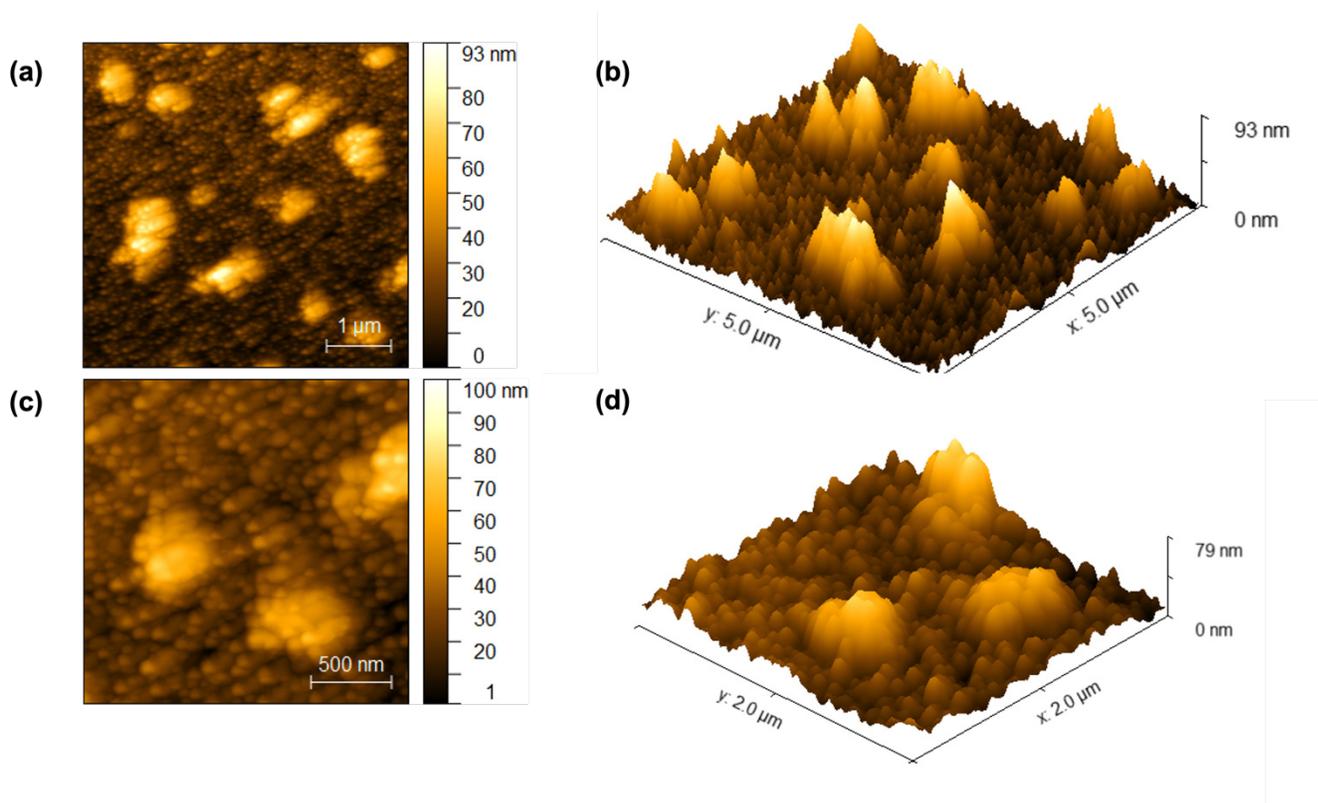
### 3.1.2.3 Microscopía de fuerza atómica

La topografía de las películas delgadas sintetizadas se estudió mediante microscopía de fuerza atómica. La figura 14 muestra las imágenes de las superficies de las películas delgadas ZnO-10. En el caso de las películas delgadas de ZnO-10, la superficie muestra un crecimiento tipo columnar, que puede ser indicativo del crecimiento preferencial en dirección “c” [0002], perpendicular al sustrato. La altura máxima detectada por el microscopio fue de 27 nm, esto debido a que el crecimiento del depósito es denso y la punta no puede llegar a la base del sustrato. La rugosidad RMS de las películas delgadas fue de 27 nm.



**Figura 14.** Microscopía de fuerza atómica de las películas delgadas de ZnO-10 con un tamaño de (a)  $5\mu\text{m}$  y (b)  $2\mu\text{m}$ . (c) Visualización tridimensional de la topografía de la muestra.

Por otro lado, la morfología de las películas delgadas de AZO-15 se muestran en la figura 15. Como se puede observar en las microscopías, la topografía de las muestras es similar al caso de las películas delgadas de ZnO, es decir, tipo columnar. La altura máxima detectada por el microscopio es de 93 nm y la rugosidad RMS calculada es de 13 nm.

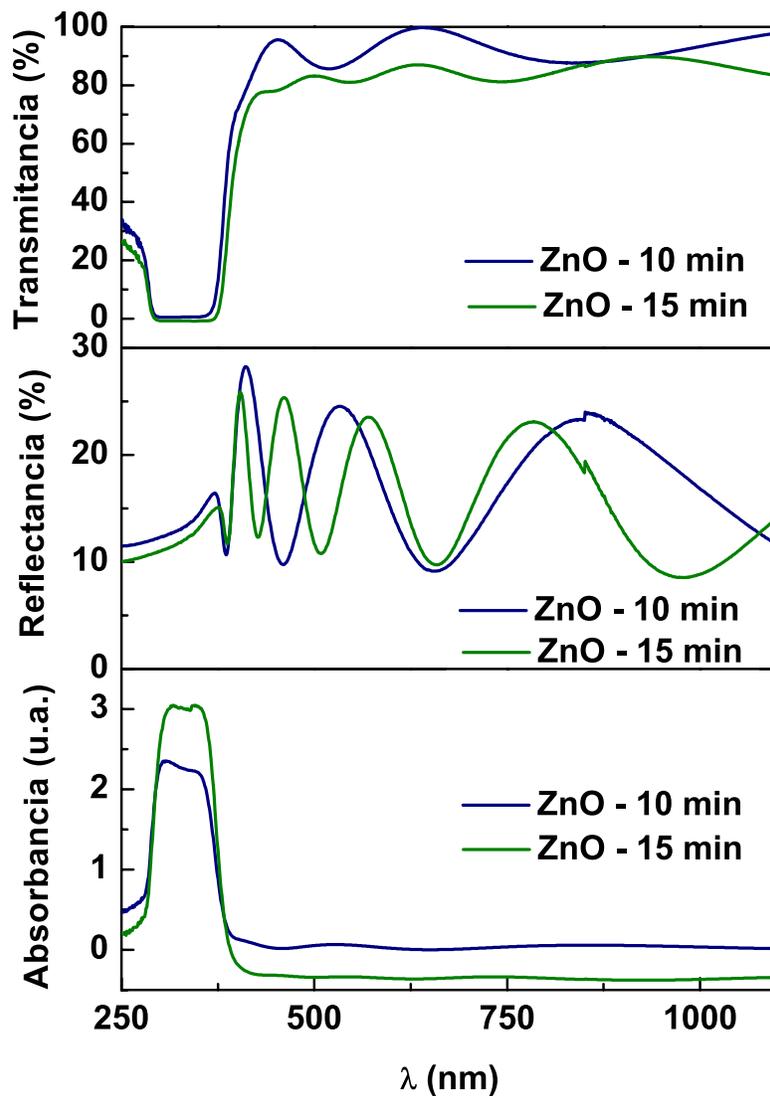


**Figura 15.** Microscopía de fuerza atómica de las películas delgadas de AZO-15 con tamaños de (a)  $5\ \mu\text{m}$  y (c)  $2\ \mu\text{m}$ . (b) y (d) muestran la topografía 3D de las muestras.

### 3.1.3 Propiedades ópticas

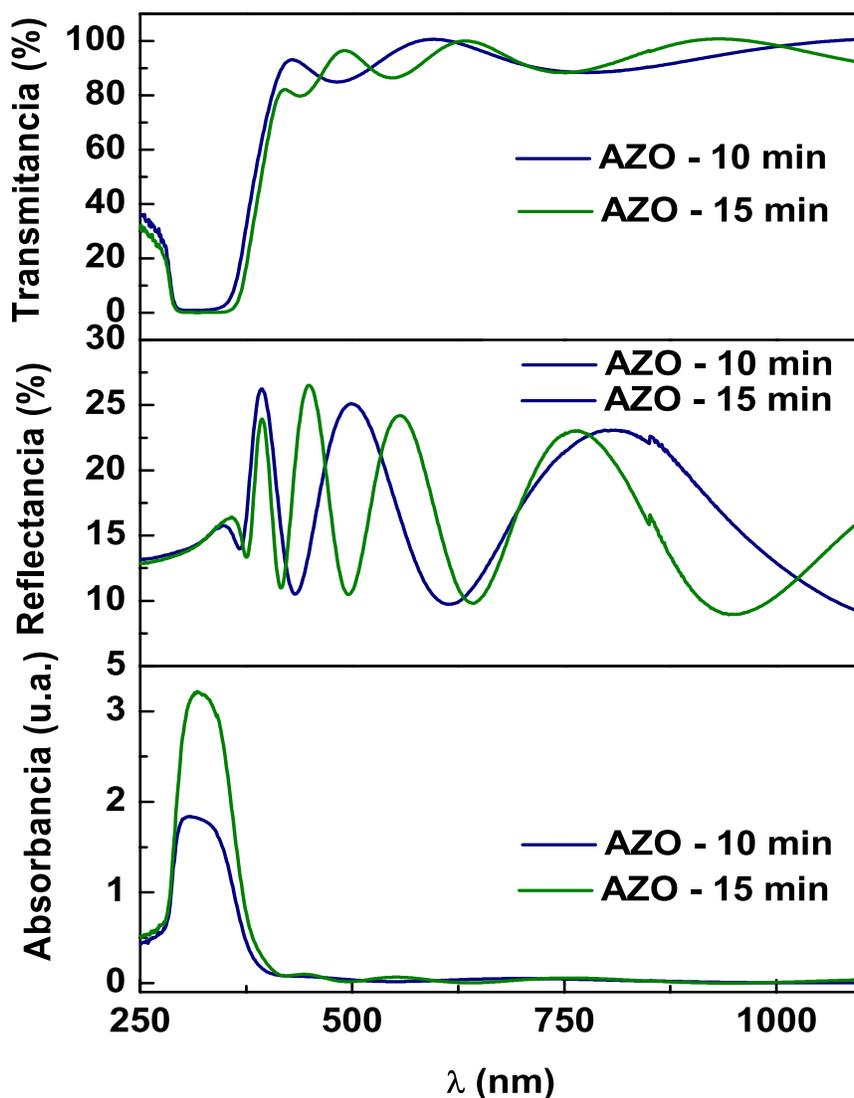
Las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO y AZO se estudiaron mediante la espectroscopía UV-Vis-NIR en los modos de transmitancia y reflectancia utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 en el rango de 200 a 1100 nm. Los espectros de transmitancia, reflectancia y absorbancia se muestran en las figuras 16 y 17, respectivamente. Los espectros presentan oscilaciones, las cuales se originan debido a la interferencia entre el sustrato y la película delgada; dichas oscilaciones son un indicador de la homogeneidad de la muestra.

En cuanto a las películas delgadas de ZnO, la transmitancia promedio en la región visible del espectro electromagnético se encuentra en 87.5% y en 83.5% para las películas sintetizadas por 10 y 15 min, respectivamente. De igual manera, la reflectancia promedio de las películas delgadas de ZnO se encuentra en 12% y 16.5% para películas sintetizadas por 10 y 15 minutos, respectivamente.



**Figura 16.** *Transmitancia, Reflectancia y Absorbancia de las películas delgadas de ZnO sintetizadas por 10 y 15 minutos.*

Por otro lado, las películas delgadas de AZO muestran una transmitancia promedio de 90.6% y 89%, para películas delgadas crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. Asimismo, la reflectancia promedio se encuentra en 17% y 11%, para películas de AZO sintetizadas por 10 y 15 minutos.



**Figura 17.** *Transmitancia, reflectancia y absorbancia de las películas delgadas de AZO crecidas por 10 y 15 minutos.*

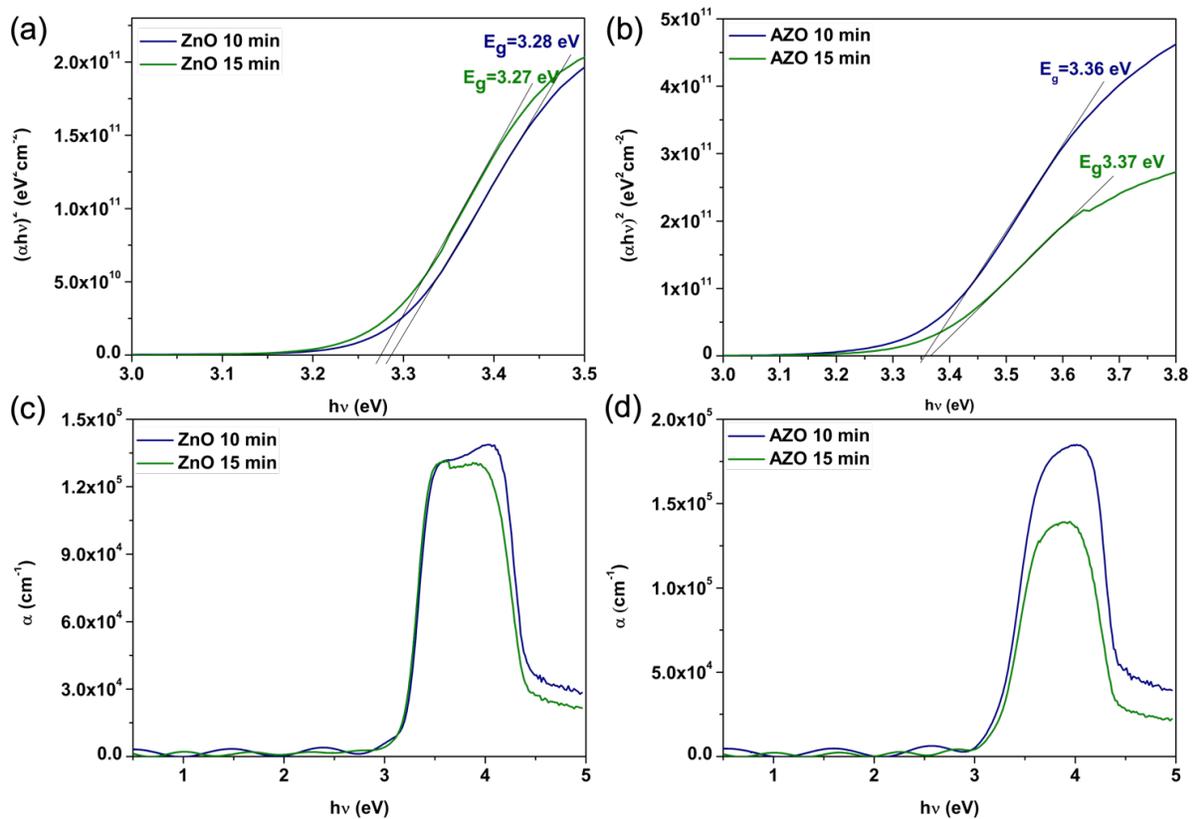
Las energías de banda prohibida,  $E_g$ , se calcularon para las películas delgadas de ZnO y AZO utilizando el método de Tauc. La figura 18 muestra las gráficas de Tauc con sus intersecciones con el eje x. En el caso de las películas delgadas de ZnO, los valores de  $E_g$  fueron 3.28 y 3.27 eV, para películas delgadas sintetizadas por 10 y 15 minutos, respectivamente. Las películas delgadas de AZO muestran valores de  $E_g$  de 3.38 eV. El corrimiento de la energía de banda se debe al dopaje con Al, pues al tener un electrón extra disponible, hay un reacomodo en la banda de conducción, descrito por el efecto Burstein-Moss. Los valores de  $E_g$  concuerdan con los valores reportados en la literatura [14, 69].

La energía de Urbach ( $E_U$ ) es un parámetro relacionado con el efecto del desorden de la estructura en las propiedades electrónicas de los materiales [72]. Es bien sabido que el desorden, ya sea estructural o composicional, modifica las longitudes de enlace en las redes cristalinas, por lo que se alteran los potenciales locales, dando lugar a la aparición de estados en la región de la banda prohibida, los cuales se encuentran cercanos a las bandas de conducción o valencia, y son conocidos como estados de cola o estados Urbach [73]. El modelo utilizado para cuantificar la energía de Urbach está relacionado con el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del bandgap ( $E_g$ ) de la siguiente manera:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{E-E_g}{E_U}}, \quad (3.1)$$

donde E representa la energía del fotón incidente en durante la espectroscopía UV-Vis-NIR y  $\alpha_0$  es un parámetro de ajuste. En el caso de las películas delgadas de ZnO, la energía de Urbach se encuentra en 96 y 103 meV, para películas crecidas por 10 y 15

minutos, respectivamente. Las películas delgadas de AZO presentan energías de Urbach de 126 y 132 meV, para películas crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. La energía de Urbach es mayor en las películas delgadas dopadas con aluminio, ya que la presencia de aluminio en la estructura cristalina induce un cambio composicional, lo cual altera las longitudes de enlace y aumenta el desorden en la red cristalina. Por último, las propiedades ópticas de las muestras se resumen en la tabla 7.



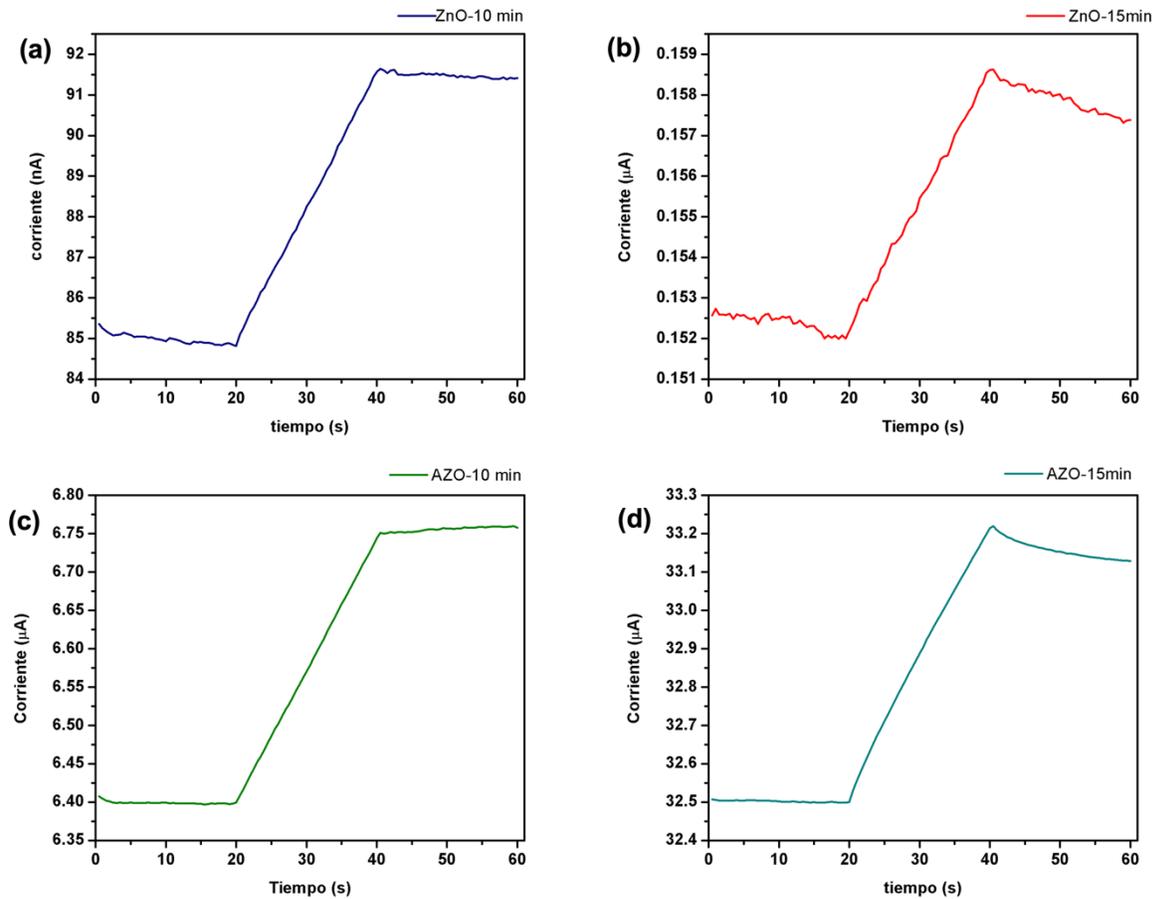
**Figura 18. (a)-(b)** Gráficas de  $T_{auc}$  para las películas de ZnO y AZO, respectivamente. **(c)-(d)** Coeficiente de absorción de las películas de ZnO y AZO, respectivamente.

**Tabla 7.** Resumen de propiedades ópticas para las películas delgadas de ZnO y AZO crecidas por 10 y 15 minutos.

Muestra	T%	R%	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>U</sub> (meV)
ZnO-10 min	87.5%	12%	3.28	96
ZnO-15 min	83.5%	16.5%	3.27	103
AZO-10 min	90.6%	17.0%	3.38	126
AZO- 15 min	89.0%	11.0%	3.38	132

### 3.1.4 Propiedades eléctricas

La conductividad de las películas delgadas y su fotorrespuesta fue estudiada utilizando una fuente de voltaje Keithley, fijando el voltaje a 5 V y midiendo la respuesta de la corriente en la oscuridad (20 s) y bajo iluminación (20 s). Las gráficas obtenidas se presentan en la figura 19. Las películas delgadas de ZnO presentan una conductividad en la oscuridad de 0.067 y 0.103  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , para las películas sintetizadas por 10 y 15 minutos, respectivamente. Al encender la iluminación, la conductividad de las películas delgadas cambia a 0.071 y 0.116  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , para las películas sintetizadas por 10 y 15 minutos, respectivamente. En el caso de las películas de AZO, la conductividad en la oscuridad tiene valores de 10.35 y 18.86  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , los cuales cambian a 10.78 y 19.05  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  al encender la iluminación, para las películas sintetizadas por 10 y 15 minutos, respectivamente. Se puede notar que las películas de AZO tienen una mayor conductividad, esto es debido al dopaje con aluminio, el cual aumenta la disponibilidad de electrones al otorgar un electrón extra en la banda de conducción.



**Figura 19.** Pruebas de fotoconductividad para las películas de (a-b) ZnO y (c-d) AZO, crecidas por 10 y 15 minutos.

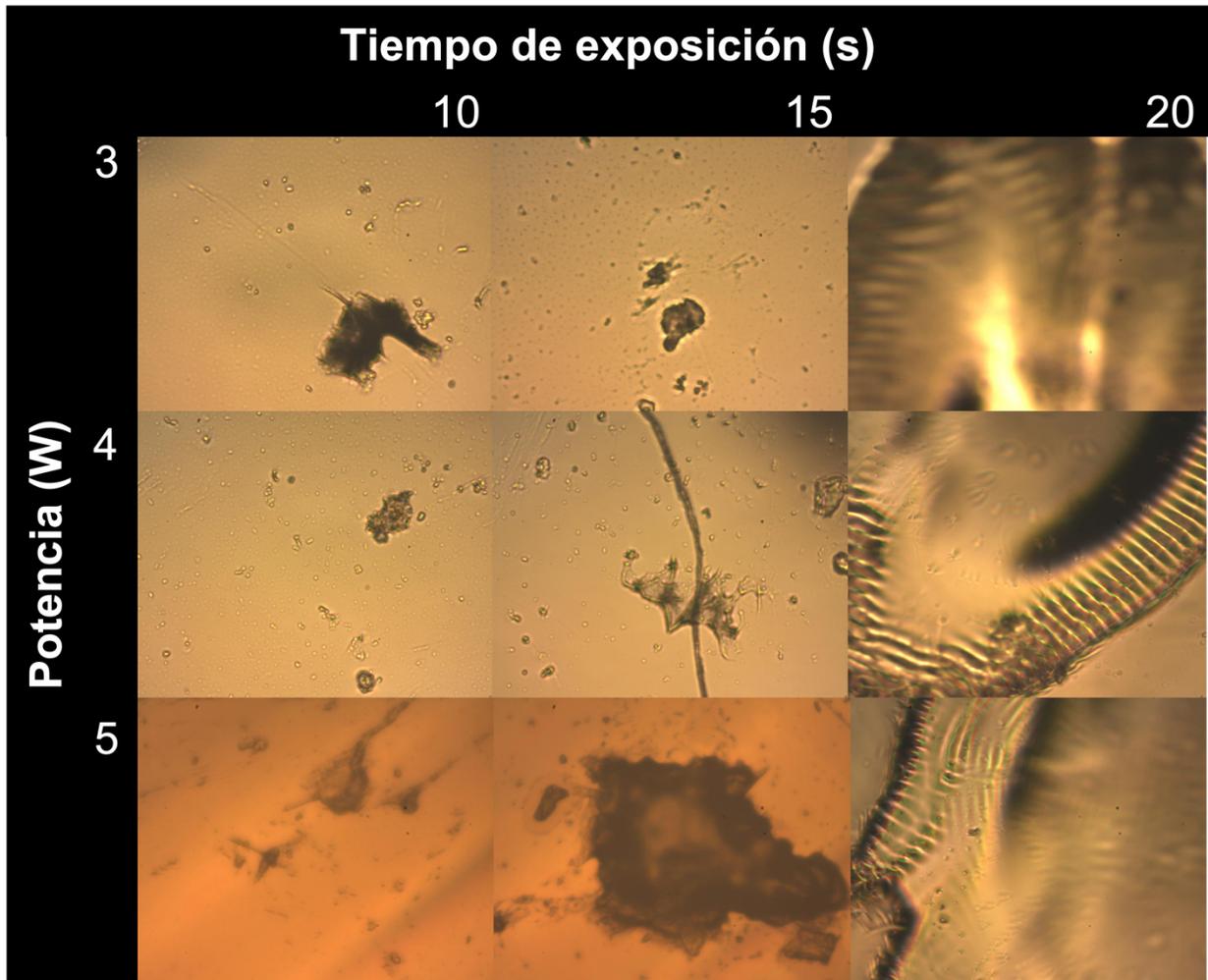
## **3.2 Tratamiento con láser de CO<sub>2</sub>**

### ***3.2.1 Determinación de parámetros para el tratamiento***

#### **3.2.1.1 Tiempo de exposición**

El tiempo de exposición es la variable que se refiere al tiempo de interacción entre el láser y la muestra. Esta variable rige la cantidad de energía que brinda el láser de CO<sub>2</sub> a determinada potencia. El efecto del tiempo de exposición a diferentes potencias se puede visualizar en la figura 20 mediante microscopía óptica para la muestra ZnO-15. A bajos tiempos de exposición (10 s), se puede notar como el láser marca la superficie de la

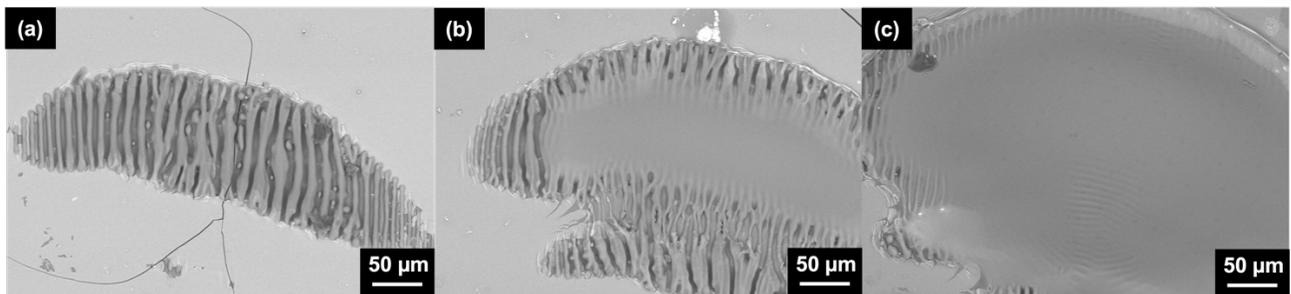
película delgada. A tiempos de exposición medios (15 s), se observa el crecimiento del área tratada por el láser, debido a una mayor difusión de la temperatura en la muestra. Mientras que, a tiempos de exposición altos (20 s), sin importar la potencia elegida, la estructura presenta ablación de material.



**Figura 20.** Microscopía óptica de las variaciones de potencia y tiempo de exposición para la muestra ZnO-15.

Además del estudio de la irradiación puntual mediante microscopía óptica, se seleccionaron los puntos generados por 15 segundos de exposición para ser observados

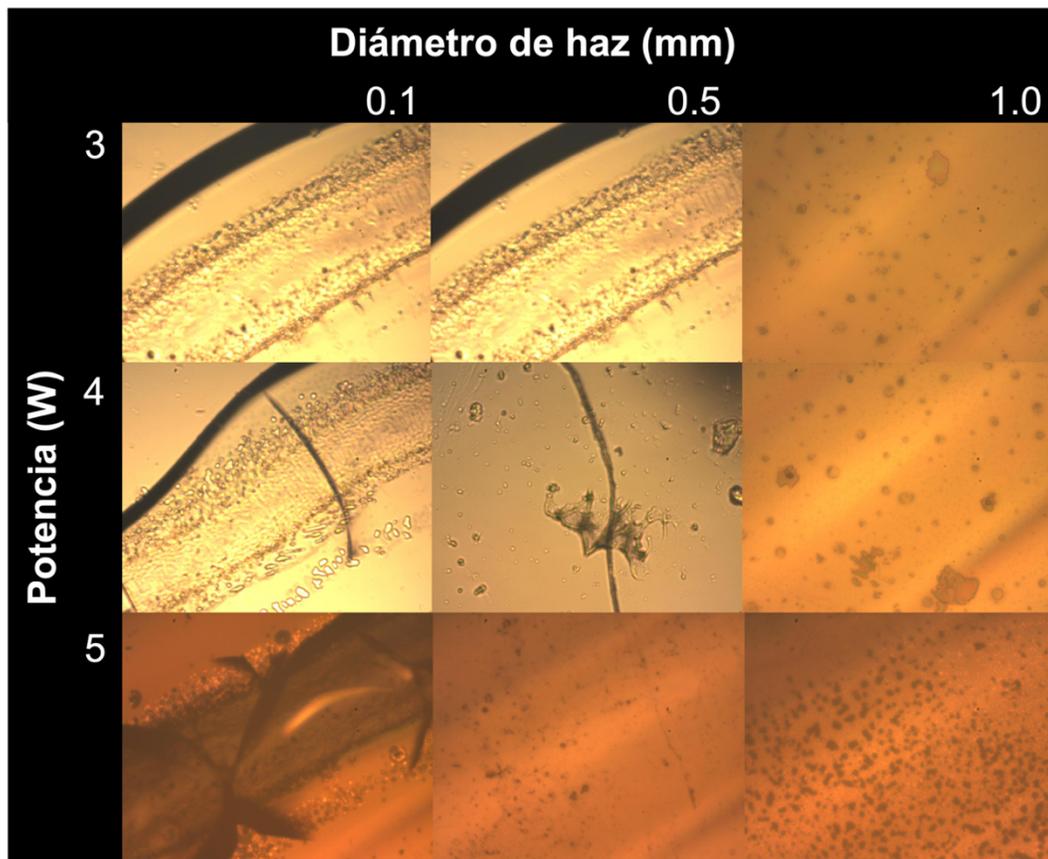
mediante microscopía electrónica de barrido. La figura 21 muestra las imágenes obtenidas por dicha técnica, donde podemos observar la aparición de patrones periódicos con forma de barras. Estos patrones se conocen como estructuras periódicas inducidas por láser (LIPSS por sus siglas en inglés) y son generadas por la interacción de la onda electromagnética incidente y reflejada por la muestra, formando un patrón de interferencia, donde los máximos remueven el material, mientras que en los mínimos permanece el material de la película delgada. Asimismo, los patrones LIPSS son ortogonales a la polarización del haz incidente y tienen una periodicidad proporcional a la longitud de onda del láser ( $10.6 \mu\text{m}$ ). Por lo que podemos ver que la irradiación puntual puede producir LIPSS en las películas delgadas de ZnO. A bajas potencias, las estructuras se encuentran en todo el punto irradiado, mientras que a altas potencias las LIPSS se inducen en la periferia del haz, mientras que en el centro se funde el material y se inducen quebraduras.



**Figura 21.** Microscopía electrónica de barrido de las irradiaciones puntuales por 15 segundos para la muestra ZnO-15 utilizando potencias de (a) 3, (b) 4, y (c) 5 W.

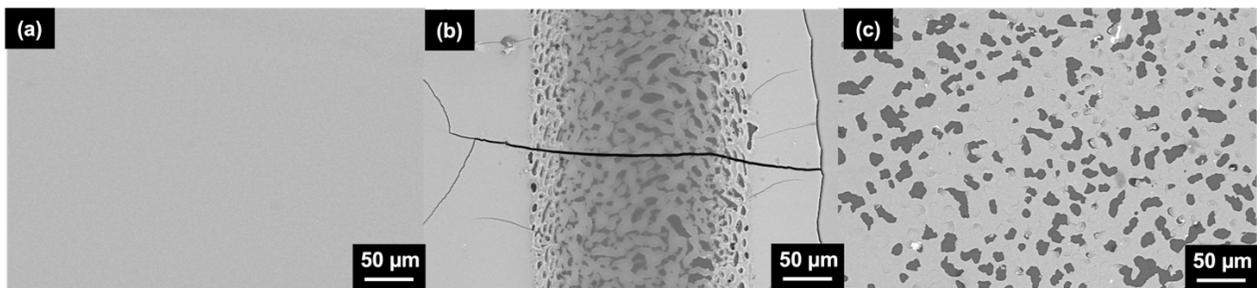
### 3.2.1.2 Potencia y tamaño del diámetro del haz

El tamaño del diámetro del haz se varía acercando o alejando la muestra de la boquilla del láser. La variación del diámetro del haz permite ajustar la potencia por unidad de área, i.e. la densidad de potencia. La figura 22 muestra el efecto de la variación del diámetro del haz en tres niveles: 0.1, 0.5 y 1.0 mm para la muestra ZnO-10. Cuando la muestra se encuentra enfocada, las densidades de potencia son tan altas, que inducen daños en la superficie de las películas delgadas, ya sea induciendo quebraduras o removiendo material. Al desenfocar la muestra, es decir, utilizando una cintura de haz de 1.0 mm, y a potencias bajas, se puede procesar la película delgada sin inducir quebraduras.



**Figura 22.** Microscopías ópticas de las variaciones de diámetro del haz y la potencia para la muestra ZnO-10.

Para ejemplificar el rol del diámetro de haz en los cambios morfológicos inducidos por láser, se seleccionaron las líneas formadas con diámetro de haz de 0.1 y 1.0 mm a potencia de 5W para ser observadas mediante microscopía de electrónica de barrido (ver figura 23), para la muestra ZnO-10. La alta densidad de energía causa la ablación de material, así como quebraduras de la película delgada, mientras que utilizando un tamaño de punto mayor, la densidad de energía fue capaz de sobrepasar el umbral de ablación, pero no el umbral para la inducción de quebraduras, lo cual nos habla que a potencias menores se puede realizar el procesamiento de las películas delgadas sin dañar en la superficie de la película delgada utilizando el diámetro de haz de 1.0 mm.

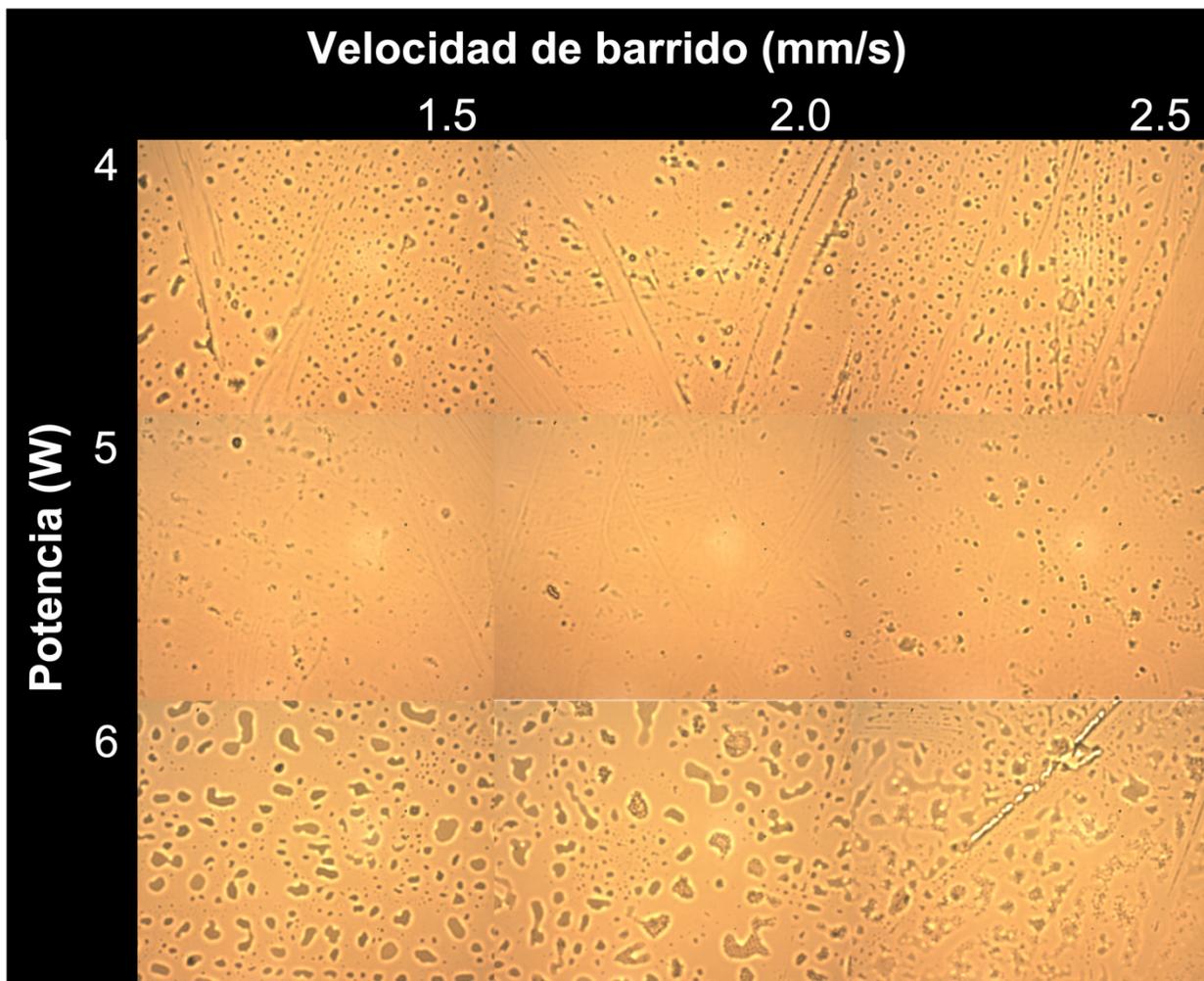


**Figura 23.** (a) Película delgada sin irradiación. Películas delgadas irradiadas con láser utilizando tamaños de haz de (b) 0.1 y (c) 1.0 mm, para la muestra ZnO-10.

### 3.2.1.3 Velocidad de barrido

La relación entre la potencia y la velocidad de barrido se estudió para determinar los parámetros óptimos del procesamiento. La figura 24 muestra las microscopías ópticas de películas delgadas tratadas variando la potencia en 4, 5, y 6 W, mientras que la velocidad de barrido se varió en 1.5, 2.0, y 2.5 mm/s, para la muestra AZO-10. De las microscopías podemos ver como la velocidad de barrido es un factor que controla el

tiempo de interacción de la radiación electromagnética con la película delgada. Cuando la velocidad es lenta, la interacción del láser con la muestra es mayor, por lo que se requiere menores potencias para causar daños en las superficies. Cuando se incrementa la rapidez, el sistema permite utilizar distintas potencias, sin inducir daños notorios en las películas. Para este trabajo se seleccionaron las potencias de 4 y 5 W con una velocidad de barrido de 2.5 mm/s, ya que esta velocidad permite inducir cambios morfológicos en las superficies sin dañar la estructura, como remoción de material.

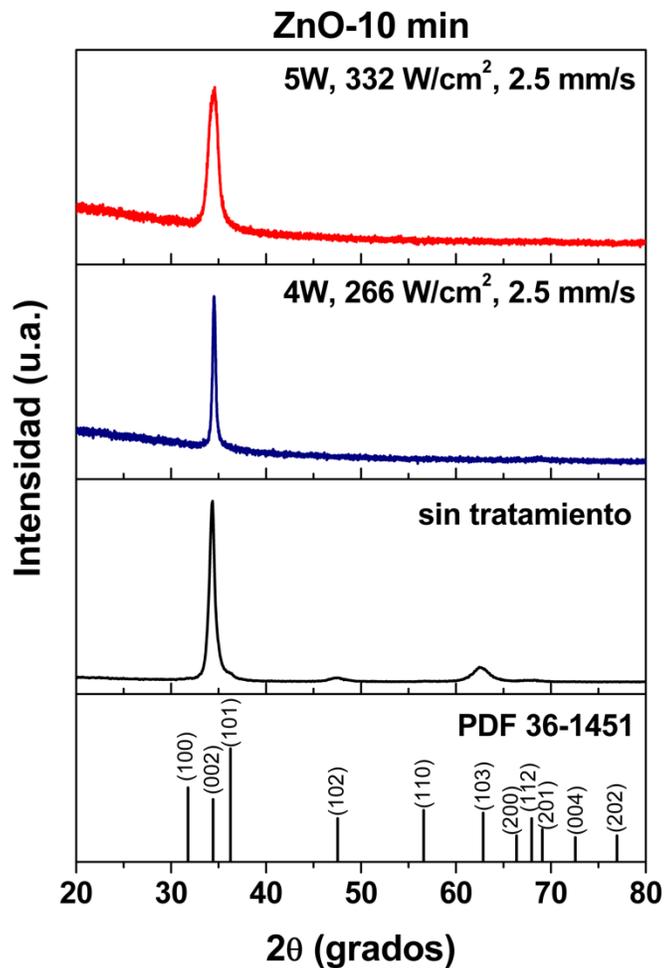


**Figura 24.** Microscopía óptica de las variaciones de potencia y velocidad de barrido para la muestra AZO-10.

### 3.2.2 Caracterización de cambios estructurales

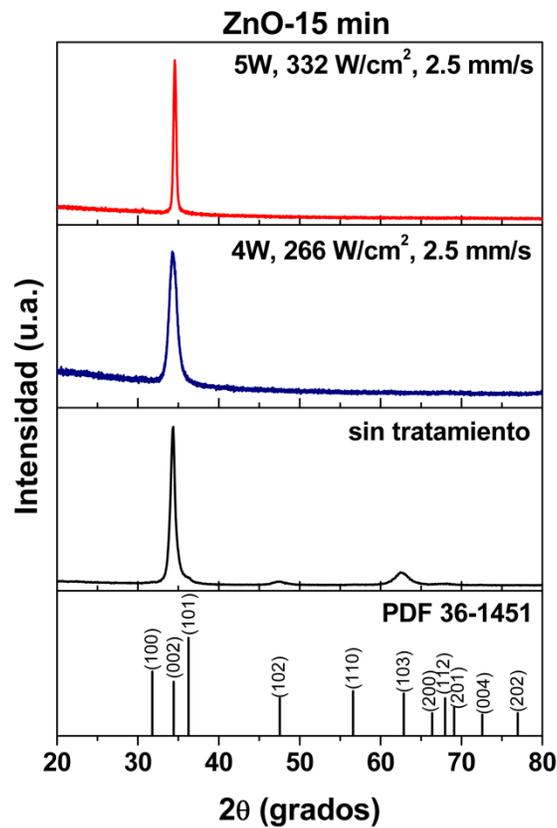
#### 3.2.2.1 Difracción de rayos X

Las figuras 25 y 26 muestran los difractogramas obtenidos por la técnica de difracción de rayos X para las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. En ambos casos vemos que el tratamiento con láser continuo de CO<sub>2</sub> reordena la estructura hexagonal del ZnO favoreciendo la orientación hacia el eje c, dado por la difracción asociada al plano cristalino (0 0 2) del ZnO (PDF 36-1451).



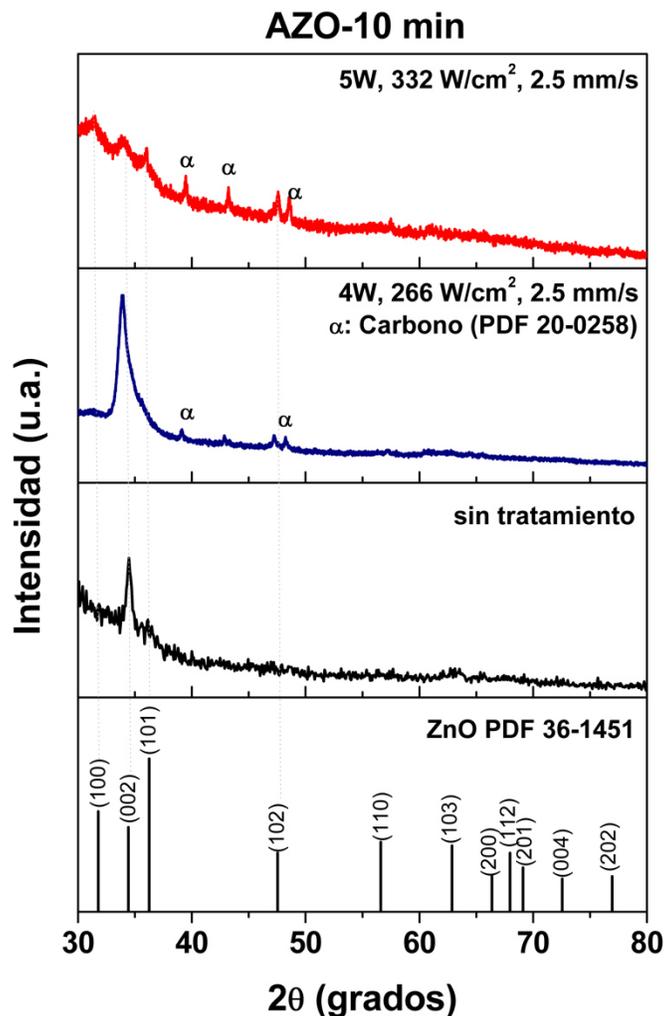
**Figura 25.** Difracción de rayos X para las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s.

En el caso de las películas delgadas crecidas por 10 minutos, el tratamiento láser a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s promueve el reordenamiento de la estructura wurtzita, favoreciendo la orientación hacia el plano (002). Asimismo, el tratamiento indujo un crecimiento del tamaño de cristalito, pasando de 13.2 a 22.6 nm. Por otro lado, el tratamiento láser a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, disminuye el tamaño de cristalito de 13.2 a 7.9 nm. De igual manera, en el caso de las películas delgadas de ZnO crecidas por 15 minutos, el tratamiento láser a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s disminuye el tamaño de cristalito de 13.2 a 8.6 nm, mientras que el tratamiento láser a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s promueve el crecimiento del cristalito, logrando pasar de 13.2 a 24.6 nm.



**Figura 26.** Difracción de rayos X para las películas delgadas de ZnO crecidas por 15 minutos sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s.

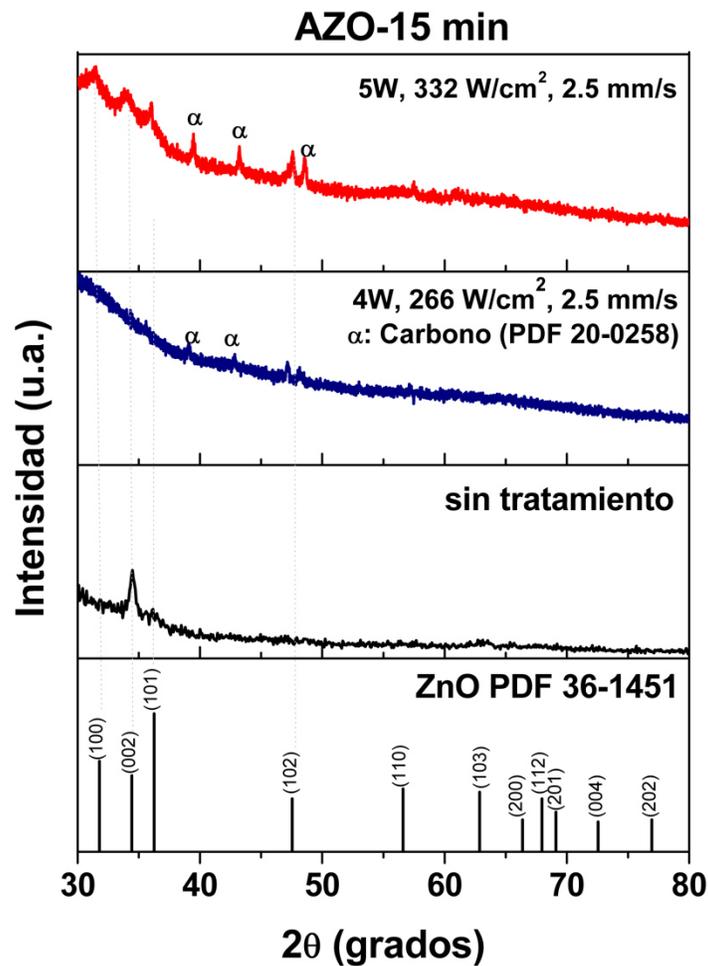
Los crecimientos del tamaño de cristalito son comparables con los procesos llevados a cabo en horno, reportados por García Méndez et al y Ng et al [14, 74].



**Figura 27.** Difracción de rayos X para las películas delgadas de AZO crecidas por 15 minutos sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s.

Asimismo, las películas delgadas de AZO se sometieron a los tratamientos de 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, los cuales se muestran en las figuras 27 y 28, para los casos de películas crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. En el caso de las películas dopadas con Al crecidas por 10 minutos, el tratamiento a baja

potencia reordenó la estructura hexagonal del ZnO, favoreciendo la orientación hacia el plano (002), i.e. la dirección del eje c. Por otro lado, el tratamiento a mayor potencia presenta la estructura hexagonal del ZnO, presentando los planos de difracción (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), y (1 0 2). Las reflexiones marcadas con el símbolo  $\alpha$  pertenecen al carbono (PDF 20-0258), el cual está presente debido al electrodo de pintura de carbono, con el que se midieron las propiedades eléctricas.



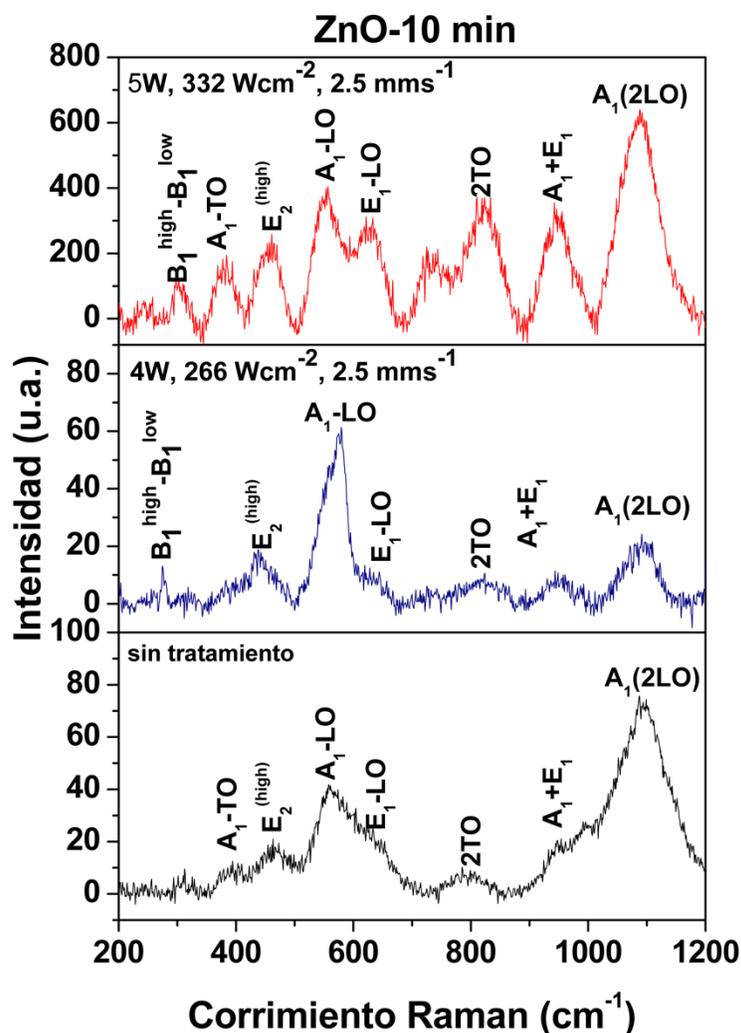
**Figura 28.** Difracción de Rayos X de las películas delgadas de AZO crecidas por 15 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s.

Los difractogramas para las películas delgadas de Al:ZnO crecidas por 15 minutos tratadas con láser se muestran en la Fig. 28. A menores potencias, el tratamiento obtuvo una menor eficiencia, pues las reflexiones de los planos tienen una menor intensidad. El tratamiento a mayor potencia y densidad de potencia muestra la presencia de los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), y (1 0 2) del ZnO hexagonal. Las reflexiones marcadas con el símbolo  $\alpha$  pertenecen al carbono (PDF 20-0258) del electrodo que se utilizó para la medición de propiedades eléctricas.

### 3.2.2.2 Espectroscopía Raman

Las figuras 29 y 30 muestran la espectroscopía Raman para las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente, previo y después de los tratamientos láser. En el caso de las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos, las muestras irradiadas conservan la presencia de los modos vibracionales de la estructura tipo wurtzita del ZnO. El modo  $E_2^{\text{high}}$  ubicado en  $465 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras sin tratamiento se recorre a  $438$  y  $460 \text{ cm}^{-1}$ , cuando se realizan el tratamiento a  $4\text{W}$ ,  $266 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$  y el tratamiento a  $5\text{W}$ ,  $332 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ , respectivamente. El modo  $A_1\text{-LO}$ , el cual está asociado con el crecimiento preferencial en el eje  $c$ , pasa de estar ubicado en  $563 \text{ cm}^{-1}$  a  $575$  y  $551 \text{ cm}^{-1}$ , cuando se realizan el tratamiento a  $4\text{W}$ ,  $266 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$  y el tratamiento a  $5\text{W}$ ,  $332 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ , respectivamente. El modo  $A_1\text{-TO}$ , se mantiene en  $380 \text{ cm}^{-1}$  para el tratamiento a  $5\text{W}$ ,  $332 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ , mientras que desaparece para el tratamiento a  $4\text{W}$ ,  $266 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ . El modo  $A_1\text{-TO}$  se puede asociar con la desorientación de los granos del eje  $c$  hacia otra dirección, por lo que la desaparición de este modo nos habla de que el tratamiento logró cristalizar el material

en la dirección preferencial. Asimismo, el tratamiento a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup> recorrió los modos vibracionales E<sub>2</sub><sup>high</sup> y A<sub>1</sub>-LO a los valores reportados por la literatura, es decir 438 y 575 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, lo cual nos habla de la calidad cristalina que se puede inducir por el tratamiento láser. Los modos encontrados entre 786 y 1100 cm<sup>-1</sup> pertenecen a los modos vibracionales de segundo orden del ZnO, así como a los modos vibracionales del sustrato.

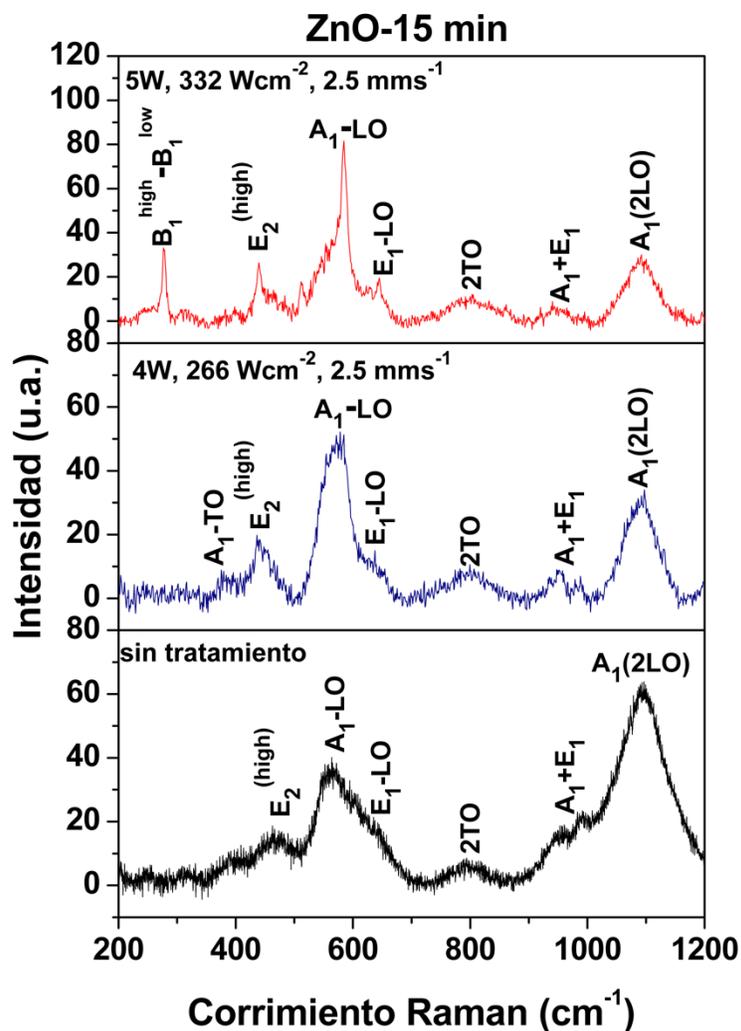


**Figura 29.** Espectroscopía Raman para las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s.

Adicionalmente, el tratamiento láser activa modos que no aparecen en la película delgada inicial, ubicados en  $270\text{ cm}^{-1}$  para el tratamiento láser a 4W,  $266\text{ W/cm}^2$ , 2.5 mm/s, y en  $300$  y  $731\text{ cm}^{-1}$ , para el tratamiento a 5W,  $332\text{ W/cm}^2$ , 2.5 mm/s. Se ha reportado en la literatura que los modos vibracionales ubicados en  $270$  y  $300\text{ cm}^{-1}$  se deben a la activación del modo anómalo  $B_1^{\text{high}} - B_1^{\text{low}}$ , el cual se puede lograr a través de vacancias de oxígeno, estrés en la red cristalina o dopajes [13, 63, 75]. En el caso de tratamientos en horno, la aparición de este modo se asocia con la liberación de oxígeno de la red cristalina debido al tratamiento térmico [75]. Por lo que, en este caso, se puede asociar, ya sea a que la radiación del láser de  $\text{CO}_2$  introduce estrés en la red cristalina o a una liberación de oxígeno debido al tratamiento térmico inducido por láser. El modo en  $731\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones del Zn metálico [76].

Al igual que en el caso de las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos, las películas delgadas crecidas por 15 minutos también conservan la presencia de los modos vibracionales de la estructura tipo wurtzita del ZnO al ser irradiadas con láser. El modo  $E_2^{\text{high}}$  ubicado en  $465\text{ cm}^{-1}$  para las muestras sin tratamiento se recorre a  $442\text{ cm}^{-1}$ , para ambos tratamientos, lo cual los deja alrededor del valor reportado en la literatura,  $438\text{ cm}^{-1}$ . El modo  $A_1\text{-LO}$ , el cual está asociado con el crecimiento preferencial en el eje c, pasa de estar ubicado en  $558\text{ cm}^{-1}$  a  $575\text{ cm}^{-1}$ , cuando se realizan el tratamiento a 4W,  $266\text{ W/cm}^2$ , 2.5 mm/s, mientras que desaparece para el tratamiento a 5W,  $332\text{ W/cm}^2$ , 2.5 mm/s. Se puede notar como los tratamientos con láser de  $\text{CO}_2$  recorren los modos vibracionales  $E_2^{\text{high}}$  y  $A_1\text{-LO}$  a los valores reportados por la literatura, es decir  $438$  y  $575$

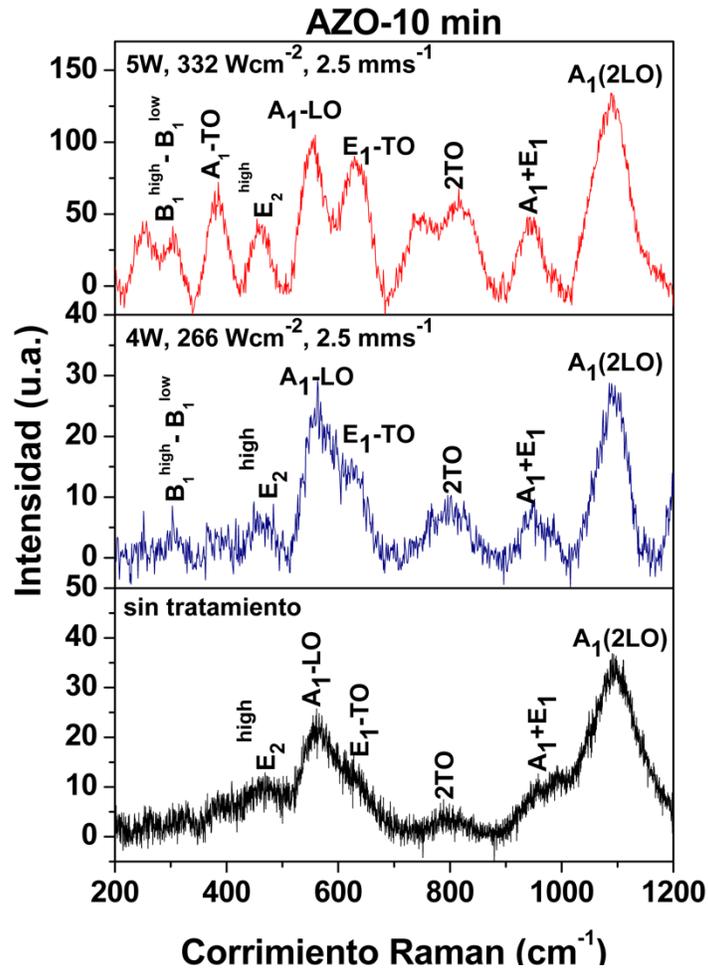
$\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, lo cual nos habla de la calidad cristalina que se puede inducir por el tratamiento láser. Adicionalmente, el tratamiento a 5W,  $332 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$  activa el modo vibracional  $E_1\text{-LO}$ , ubicado en  $584 \text{ cm}^{-1}$ . Los modos encontrados entre  $786$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  pertenecen a los modos vibracionales de segundo orden del ZnO, así como a los modos vibracionales del sustrato. El modo encontrado en  $277 \text{ cm}^{-1}$  se asocia nuevamente a la activación del modo anómalo  $B_1^{\text{high}} - B_1^{\text{low}}$  [13, 66, 75].



**Figura 30.** Espectroscopía Raman para las películas delgadas de ZnO crecidas por 15 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser utilizando  $4\text{W}$ ,  $266 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$  y  $5\text{W}$ ,  $332 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ .

Las figuras 31 y 32 muestran los espectros Raman de las películas delgadas de AZO crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente, previo y después del tratamiento láser. En el caso de las películas de AZO de menor espesor, i.e. aquellas crecidas por 10 minutos, el espectro Raman muestra los modos vibracionales asociados con la estructura wurtzita. El modo  $E_2^{\text{high}}$ , ubicado en  $468 \text{ cm}^{-1}$  para la película sin tratamiento se mantiene en la posición con el tratamiento de  $4\text{W}$ ,  $266 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ , mientras que este se recorre a  $460 \text{ cm}^{-1}$  cuando se aplica el tratamiento a  $5\text{W}$ ,  $332 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ . El modo  $A_1\text{-LO}$  se recorre de  $563 \text{ cm}^{-1}$  a  $559$  y  $554 \text{ cm}^{-1}$ , cuando se aplican los tratamientos a  $4\text{W}$ ,  $266 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$  y  $5\text{W}$ ,  $332 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ , respectivamente. El modo  $A_1\text{-TO}$  aparece en  $382 \text{ cm}^{-1}$  cuando se realiza el tratamiento de  $5\text{W}$ ,  $332 \text{ W/cm}^2$ ,  $2.5 \text{ mm/s}$ .

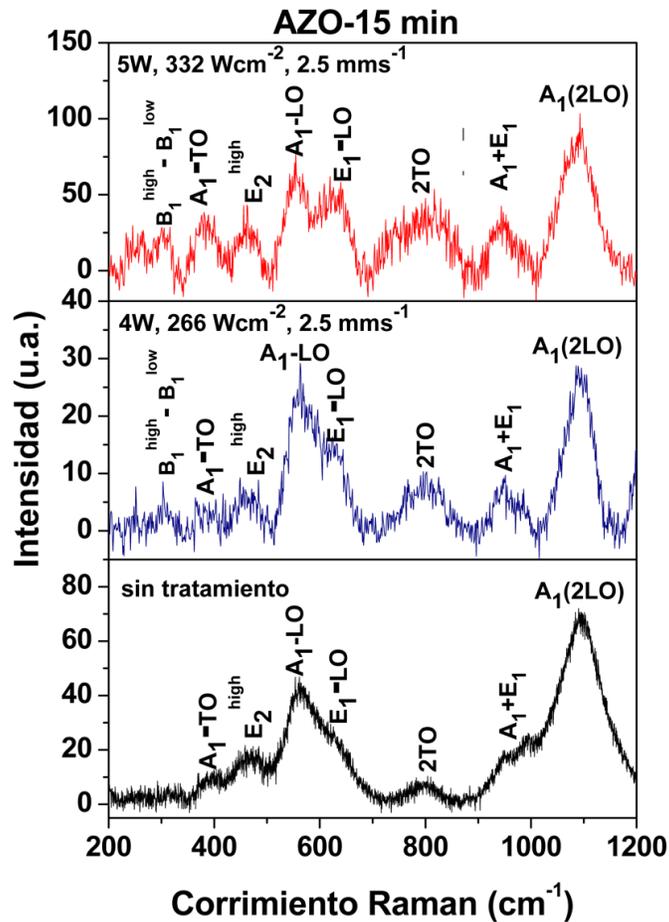
Adicionalmente, este tratamiento láser activa dos modos vibracionales ubicados en  $249$  y  $744 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales están relacionados con las vibraciones de Al-O en la muestra, y nos hablan de una incorporación de los iones  $\text{Al}^{3+}$  en la estructura wurtzita del ZnO. El modo ubicado en  $300 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la activación del modo anómalo  $B_1^{\text{high}}$  –  $B_1^{\text{low}}$ , el cual se puede dar en este caso debido al dopaje con Al o a la liberación de oxígeno debido al tratamiento láser [13, 63, 75]. Los demás modos están relacionados con los modos vibracionales de segundo orden del ZnO y los modos vibracionales del sustrato de vidrio.



**Figura 31.** Espectroscopía Raman para las películas delgadas de AZO crecidas por 10 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s.

Las películas delgadas de AZO con mayor espesor también conservan los modos vibracionales del ZnO cuando se irradian con láser de CO<sub>2</sub>. El modo E<sub>2</sub><sup>high</sup> ubicado inicialmente en 468 cm<sup>-1</sup> se recorre hacia 460 cm<sup>-1</sup> en ambos tratamientos. El modo A<sub>1</sub>-LO se encuentra inicialmente en 560 cm<sup>-1</sup> y se recorre a 559 y 554 cm<sup>-1</sup>, al aplicar los tratamientos a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, respectivamente. Ambos tratamientos activan el modo vibracional A<sub>1</sub>-TO de la estructura wurtzita del ZnO, en las posiciones 387 y 382 cm<sup>-1</sup>. Este modo nos habla de la aparición de otra orientación

de los granos, por lo que tenemos unos orientados en el eje c y otros orientados hacia el eje a, fenómeno que se ha reportado previamente en la literatura para películas delgadas de Al:ZnO. Adicionalmente, los modos vibracionales ubicados en 249, 253, y 744  $\text{cm}^{-1}$  están asociados con las vibraciones de Al-O y nos hablan de la incorporación de los iones de  $\text{Al}^{3+}$  en la red cristalina del ZnO [13]. Los modos encontrados en el rango de 799 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los modos de segundo orden del ZnO y los modos vibracionales del sustrato de vidrio.



**Figura 32.** Espectroscopía Raman para las películas delgadas de AZO crecidas por 15 minutos, sin tratamiento y tratadas con láser utilizando 4W, 266  $\text{W/cm}^2$ , 2.5  $\text{mm/s}$  y 5W, 332  $\text{W/cm}^2$ , 2.5  $\text{mm/s}$ .

### 3.2.3 Caracterización de propiedades morfológicas

#### 3.2.3.1 Medición del espesor

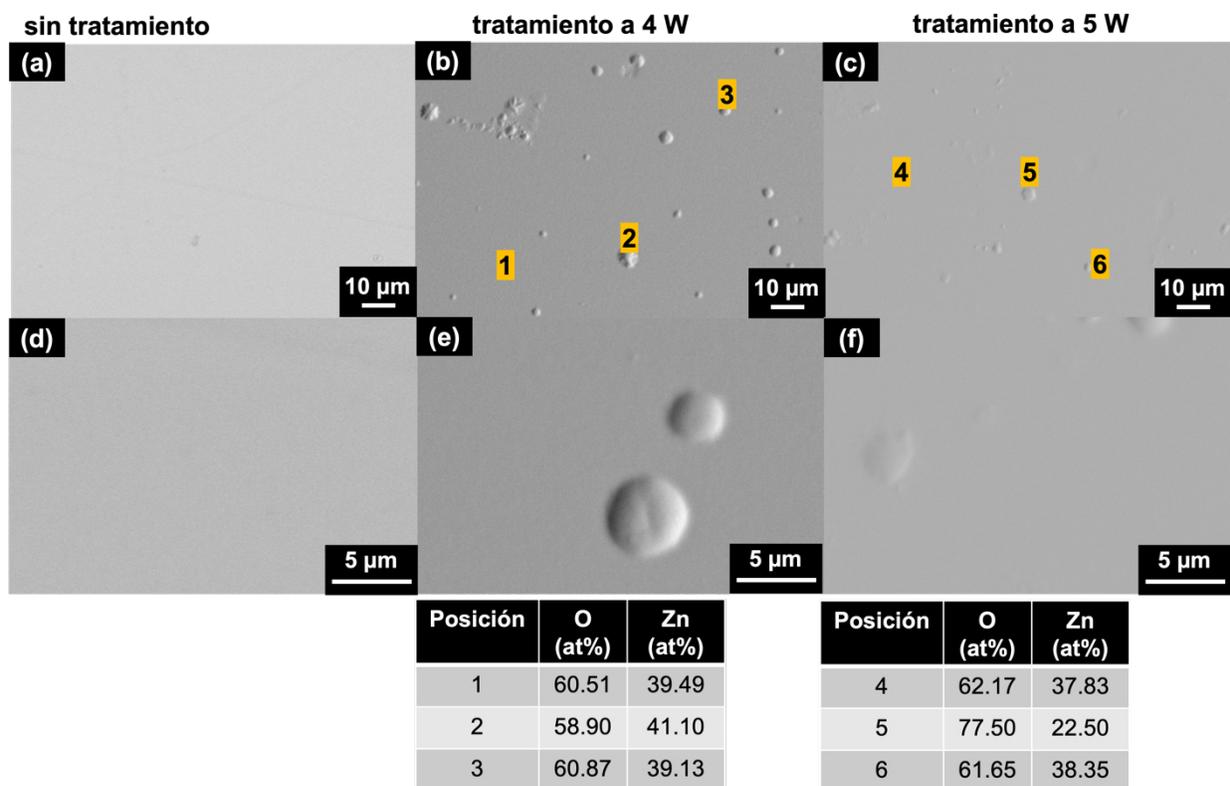
El espesor de las películas delgadas irradiadas se obtuvo mediante el perfilómetro óptico FILMETRICS F-20. La tabla 8 muestra los resultados obtenidos para cada una de las películas delgadas tratadas. En general, podemos observar que el espesor de las películas delgadas se mantuvo, es decir, el tratamiento láser no abaldró completamente la película delgada.

**Tabla 8.** Mediciones de espesor previo y después de la irradiación láser.

Muestra	Tratamiento	Espesor (nm)
<b>ZnO-10 min</b>	sin tratamiento	388
	4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	384
	5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	380
<b>ZnO -15 min</b>	sin tratamiento	560
	4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	554
	5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	552
<b>AZO-10 min</b>	sin tratamiento	258
	4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	254
	5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	250
<b>AZO-15 min</b>	sin tratamiento	529
	4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	526
	5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	520

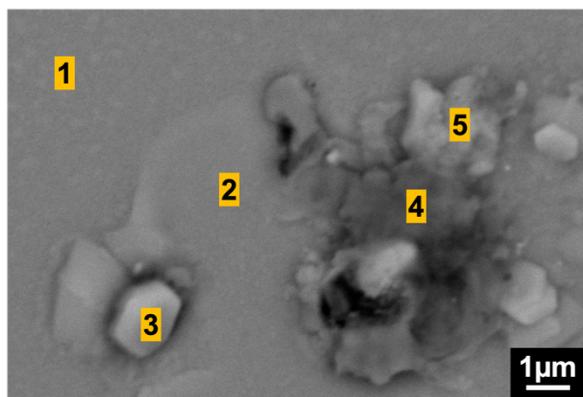
### 3.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Las propiedades morfológicas inducidas por la irradiación láser se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 33 muestra las superficies de las películas delgadas ZnO-10. La morfología de la muestra cambia mediante la irradiación láser, pasando de una superficie completamente plana a una superficie con burbujas. Dichas estructuras aparecen en mayor cantidad para los depósitos tratados con el láser de CO<sub>2</sub> utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup> y 2.5 mm/s. Los puntos marcados en las microscopías corresponden a los puntos analizados mediante EDS, donde se puede notar que no hay cambios en la composición elemental en ambos casos.



**Figura 33.** Imágenes de SEM de las películas delgadas ZnO-10 (a, d) sin tratamiento, y tratadas con láser a (b, e) 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, y (c, f) a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. Los puntos marcados en las microscopías corresponden a los puntos de análisis de la técnica EDS, cuyos valores se presentan en las tablas anexas.

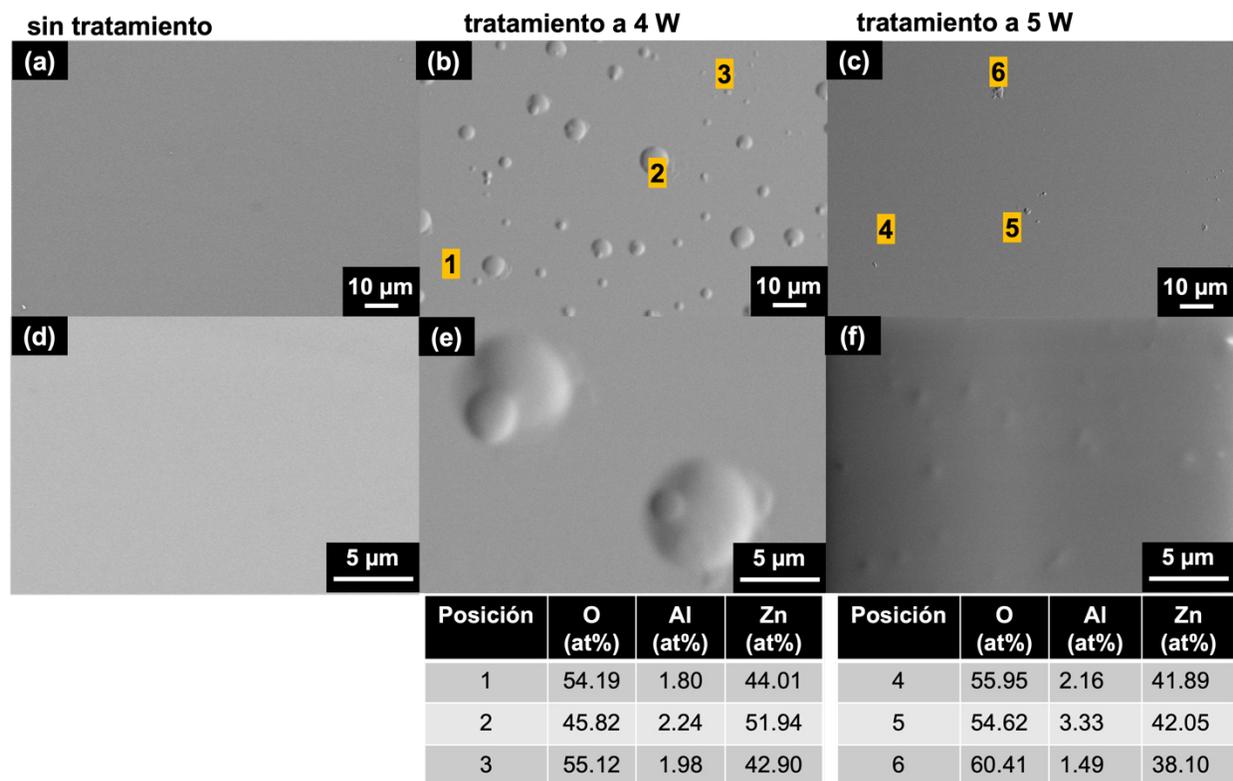
Se analizó la zona entre barridos mediante SEM y EDS para la película de ZnO crecida por 10 minutos y tratada utilizando el láser de CO<sub>2</sub> a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. La microscopía se muestra en la figura 34. Se puede notar la diferencia entre la zona tratada y la zona sin tratamiento, ya que esta última se aprecia que conserva las características del depósito original, es decir, sigue siendo plana y con granos pequeños. En cambio, la morfología de la zona tratada por el láser cambia radicalmente, incluso se puede apreciar como comienzan a aparecer los granos hexagonales reportados en distintos trabajos de la literatura. La composición elemental analizada en la microscopía muestra contenidos de los elementos de interés, es decir, Zn y O, acompañados con la detección de elementos del sustrato, como Si y Ca.



Posición	O (wt.%)	Si (wt.%)	Ca (wt.%)	Zn (wt.%)
1	25.56	12.73	2.22	59.50
2	25.15	12.27	3.58	59.00
3	22.59	5.93	0.00	71.48
4	37.29	6.21	5.81	50.69
5	23.17	8.05	3.71	65.07

**Figura 34.** Microscopía electrónica de barrido de la zona entre barridos de la película delgada de ZnO-10 tratada con láser a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. Los puntos marcados en la imagen corresponden a los puntos de análisis de la técnica EDS, cuyos valores son reportados en la tabla.

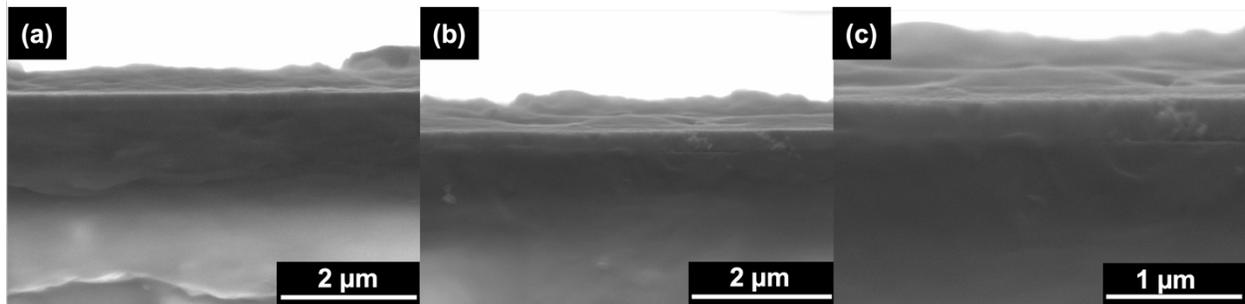
En la figura 35 se incluyen imágenes de SEM para la muestra AZO-15. De estas imágenes, se puede observar que la irradiación con el láser de CO<sub>2</sub> induce cambios en la superficie de la película delgada. Inicialmente se tienen una película homogénea plana, la cual pasa a formar burbujas en la superficie irradiada. Este cambio en la morfología puede estar asociado al mecanismo de calentamiento de la superficie, el cual puede ser que en primer instancia el láser de CO<sub>2</sub>, al tener una alta penetración en el material, este caliente la parte interna de la película delgada y que el calor se propague de adentro hacia la superficie, formando las burbujas. Los puntos marcados en las microscopías corresponden a zonas análisis de la técnica EDS. En general, no se observan cambios en la composición elemental detectada en ambos tratamientos.



**Figura 35.** SEM de las películas delgadas de AZO-15 (a, d) sin tratamiento, y tratadas con láser a (b, e) 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, y (c, f) a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. Los puntos marcados en

las microscopías corresponden a los puntos de análisis de la técnica EDS, cuyos valores se presentan en las tablas anexas.

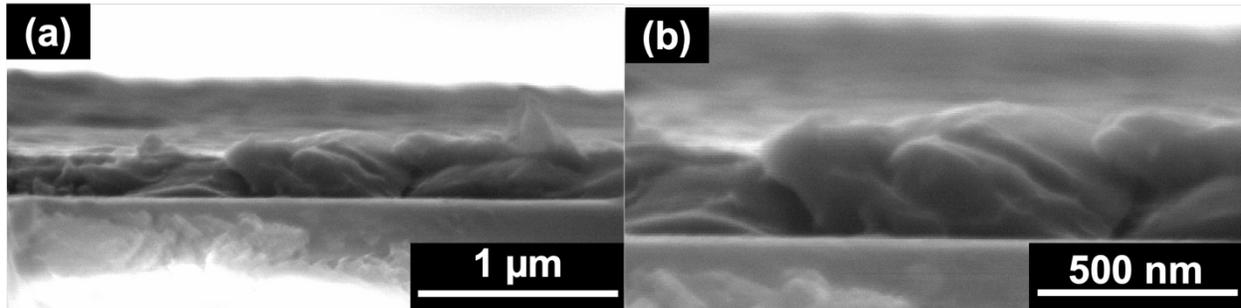
La sección transversal de las películas delgadas de ZnO-10 y AZO-15 se estudió mediante microscopía electrónica de barrido con el fin de determinar la profundidad del tratamiento. La figura 36 muestra un corte transversal de la película de ZnO crecida por 10 minutos y tratada con láser de CO<sub>2</sub> a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. La figura 34(a) muestra el límite entre la zona tratada y la zona sin tratamiento, donde se puede observar un cambio de espesor de 10 nm, lo cual es un indicador de que el láser no removió completamente la película delgada. La figura 34(b-c) muestran la zona irradiada a diferentes magnificaciones. El espesor promedio de la capa de ZnO es 391 nm, el cual se encuentra cercano a los valores obtenidos por el perfilómetro óptico.



**Figura 36.** Microscopía electrónica de barrido transversal para la película de ZnO crecida por 10 minutos y tratada con láser a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. (a) Limite entre zona tratada y zona entre barridos. (b-c) Zona irradiada con láser a distintas magnificaciones

La figura 37 muestra la sección transversal de la película delgada de AZO-15 tratada con láser a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s. La radiación láser permite el tratamiento de la película

delgada, lo cual se hace notar por los granos formados en la película delgada, sin llegar a dañar el sustrato. El espesor promedio de la película delgada es 450 nm, el cual es inferior al detectado por la perfilometría óptica.

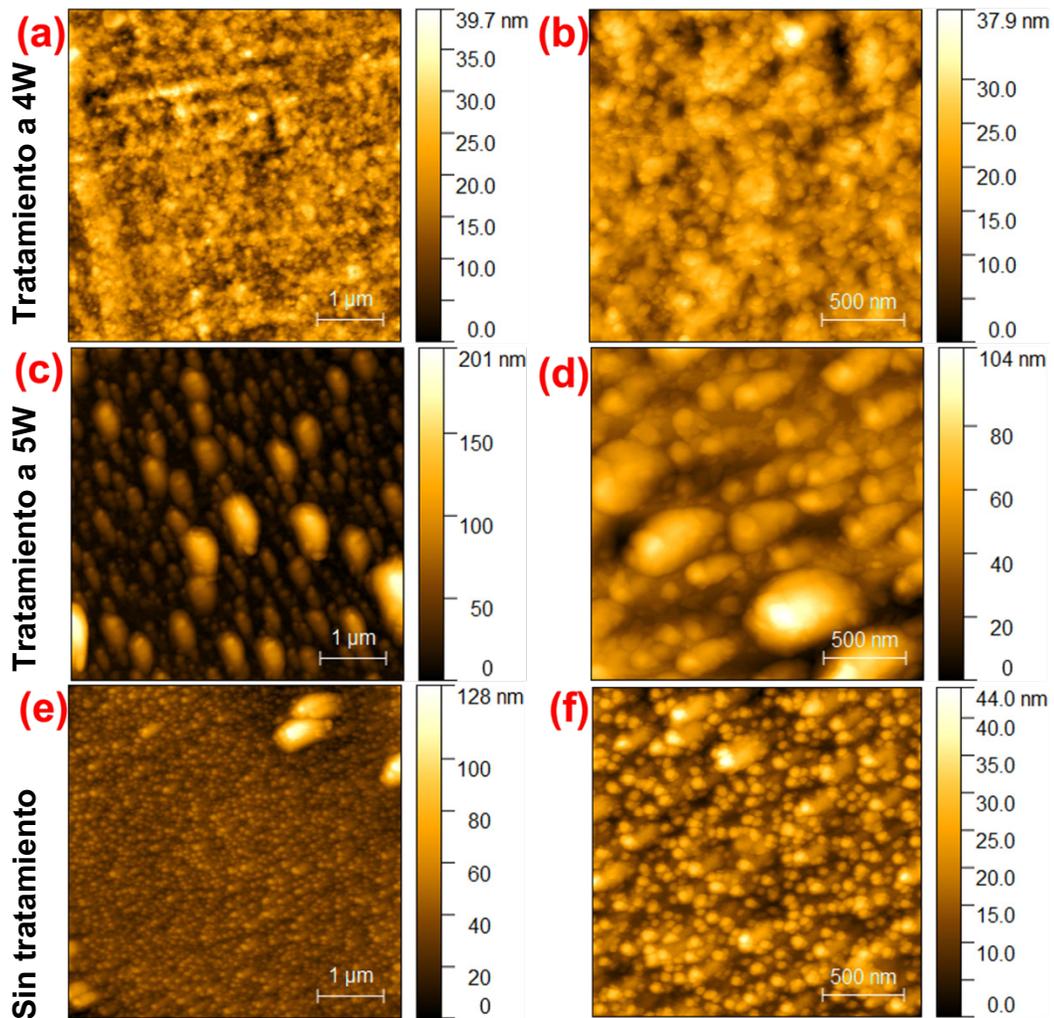


**Figura 37.** Microscopía electrónica de barrido transversal de la película delgada de AZO crecida por 15 minutos y tratada con láser a 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s a distintas magnificaciones.

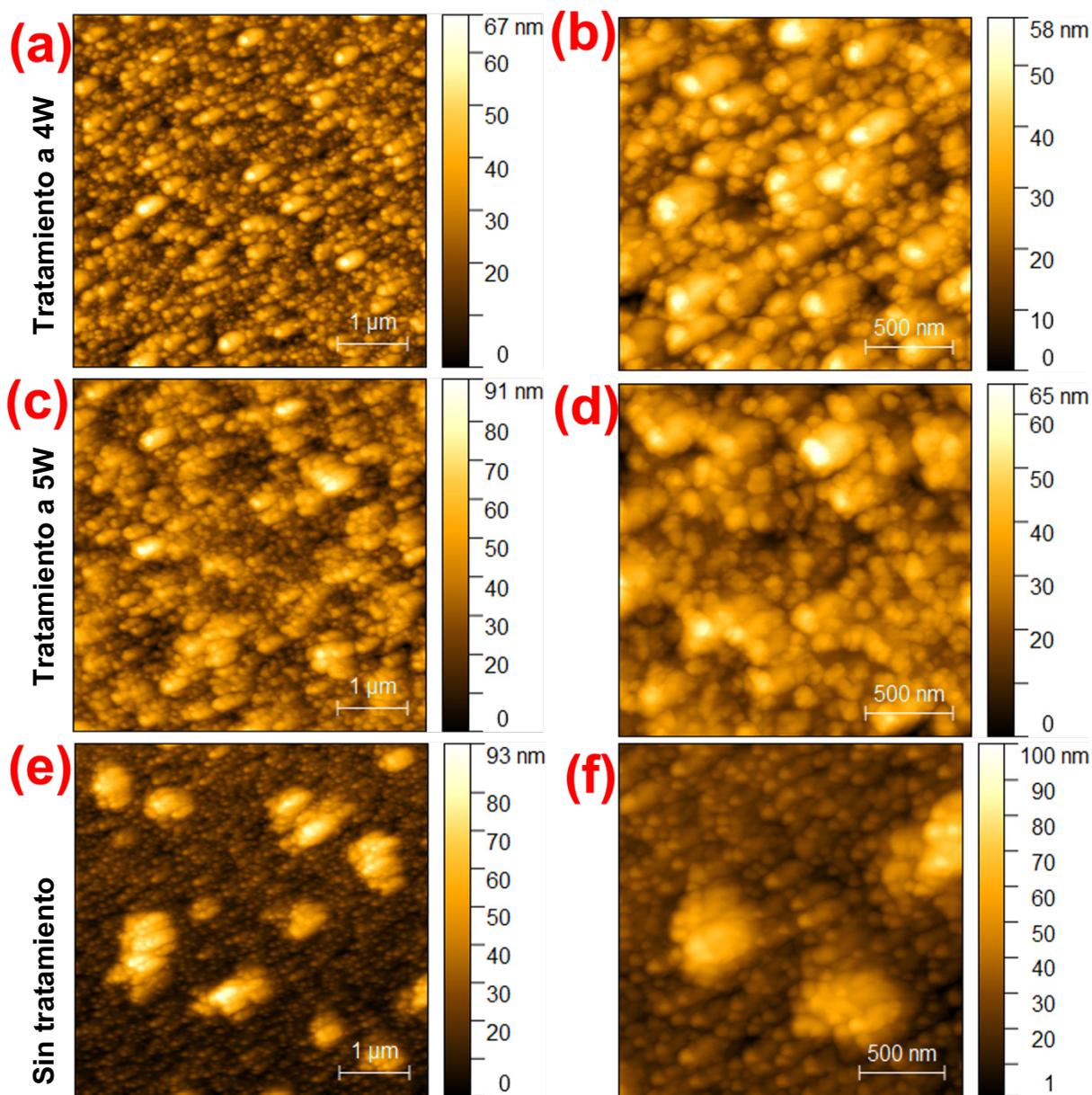
### 3.2.3.3 Microscopía de fuerza atómica

Se estudió la morfología de las muestras mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM). Las figuras 38 y 39 muestran las morfologías obtenidas en las películas delgadas de ZnO-10 y AZO-15, respectivamente, previo y después del tratamiento láser. Podemos ver como la topografía de la muestra cambia al recibir la radiación del láser de CO<sub>2</sub>, logrando un crecimiento en los granos. En el caso de las películas delgadas de ZnO, la rugosidad RMS de las películas delgadas cambia de 19 nm a 13 y 4 nm, cuando las películas delgadas se someten a tratamientos de 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, respectivamente. De igual manera, en el caso de las películas delgadas de AZO-15, podemos notar como la radiación láser mejoró la homogeneidad de la topografía de las películas delgadas, al dar suficiente energía para lograr el crecimiento de los granos y evitar la formación de aglomerados, como en el caso de la película delgada sin tratamiento. La rugosidad de las películas delgadas de AZO pasó

de tener un valor de 13 nm a tener valores de 11 y 8, cuando las películas delgadas se someten a tratamientos de 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, respectivamente. Los valores de rugosidad para las películas delgadas tratadas son menores a los reportados en la literatura para películas delgadas tratadas en horno a 400 y 500°C [16, 77].



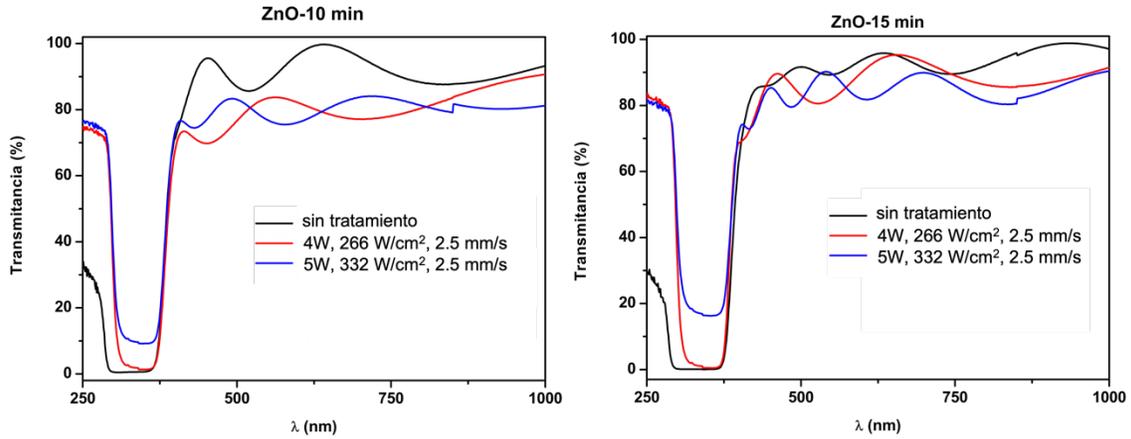
**Figura 38.** Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas de ZnO-10 tratadas con láser de CO<sub>2</sub> a (a-b) 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, (c-d) 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, y (e-f) películas delgadas sin tratamiento.



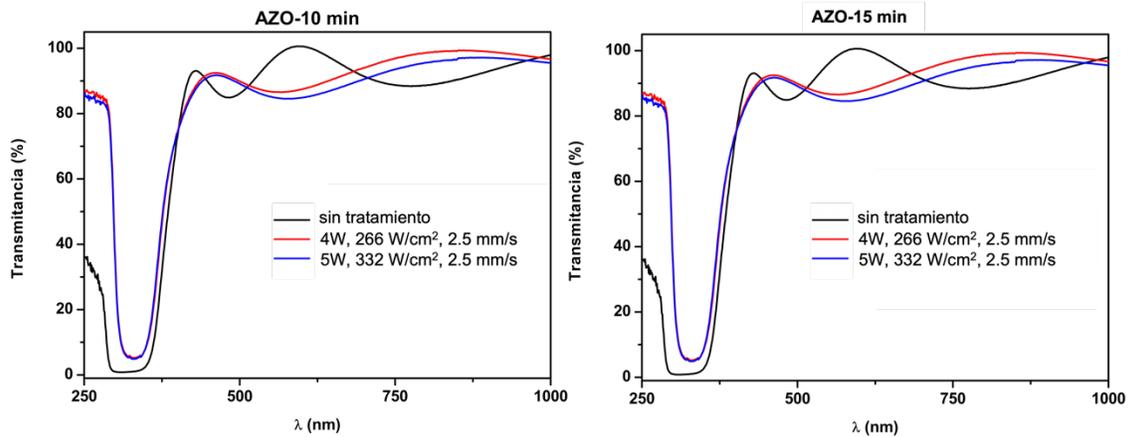
**Figura 39.** Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas de AZO-15 tratadas con láser de CO<sub>2</sub> a **(a-b)** 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, **(c-d)** 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, y **(e-f)** películas delgadas sin tratamiento.

### **3.2.4 Caracterización de propiedades ópticas**

Las propiedades ópticas de las películas delgadas semiconductoras de ZnO y Al:ZnO se estudiaron después del tratamiento láser mediante espectroscopía UV-Vis-NIR. La transmitancia de las películas delgadas de ZnO y AZO se presentan en las figuras 40 y 41, respectivamente. En el caso de las películas de ZnO crecidas por 10 minutos, la transmitancia promedio previa al tratamiento láser se encontraba en 87.5% y cambió a 86.1% y 88.3%, para los tratamientos a 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s y 5W, 332 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, respectivamente. Las películas delgadas de ZnO crecidas por 15 minutos pasan de tener una transmitancia promedio de 83.5% a transmitancia promedio de 85.4% y 82.8%, al ser irradiadas con el láser de CO<sub>2</sub> a 4W y 5W, respectivamente. En cuanto a las películas delgadas de AZO, la transmitancia previa al tratamiento se encontraba en 90.6% y 89.0%, para películas sintetizadas por 10 y 15 minutos, respectivamente. Al tratar las películas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, la transmitancia promedio en el espectro visible cambia a 88.6% y 85.4%, para las películas de AZO crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. De igual manera, al irradiar las películas delgadas de AZO-10 min y AZO-15 min con 5W, 332 W/cm<sup>2</sup> y 2.5 mm/s, la transmitancia promedio cambia a 86.6% y 82.8%, respectivamente. Por lo que el tratamiento con láser de CO<sub>2</sub> mantiene una alta transmitancia en el espectro visible, superior al 80% en todos los casos de tratamiento. Esto concuerda con el trabajo de Hsiao et al, donde utilizan un láser de Nd:YVO<sub>4</sub> para tratar la superficie de una película delgada de AZO y mantiene una transmitancia promedio superior al 80% [78].



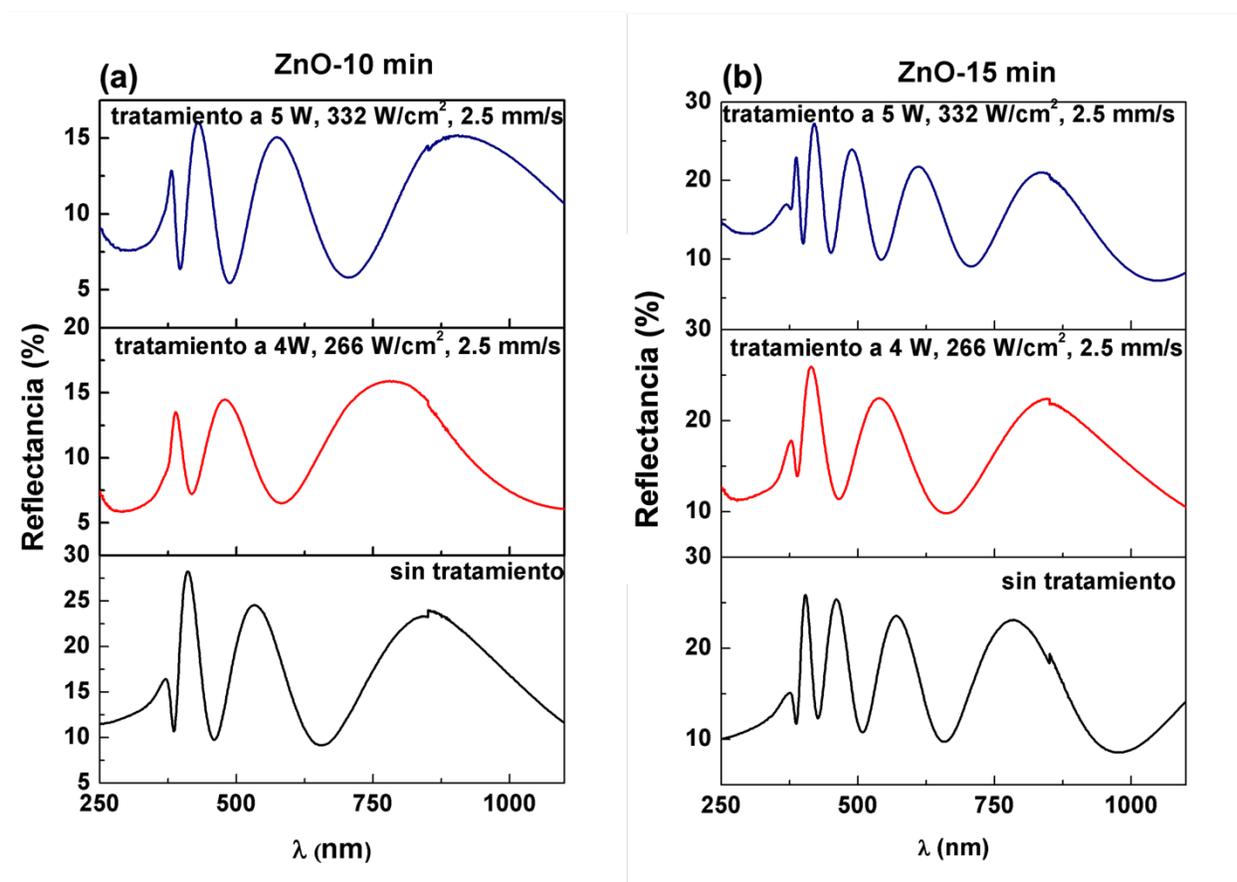
**Figura 40.** Transmitancia para películas delgadas de ZnO crecidas por 10 y 15 minutos tratadas con láser.



**Figura 41.** Transmitancia de películas delgadas de AZO, crecidas por 10 y 15 minutos, tratadas con láser.

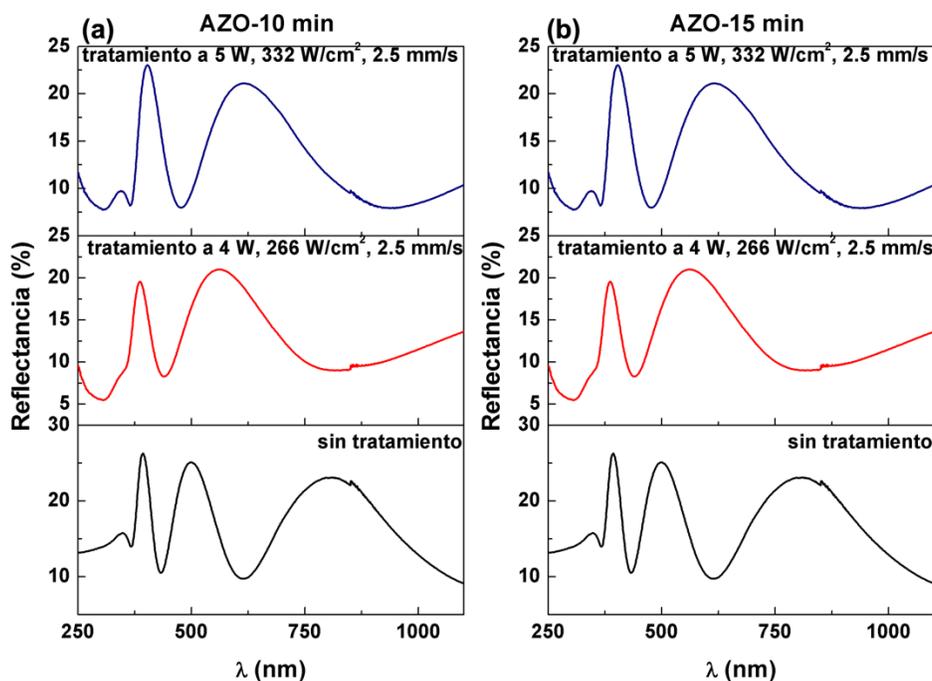
Las figuras 42 y 43 muestran el espectro de reflectancia para las películas delgadas de ZnO y Al:ZnO, respectivamente. La reflectancia promedio en el visible de las películas delgadas de ZnO previo al tratamiento se encontraba en 12% y 16.5%, para los depósitos de 10 y 15 minutos, respectivamente. Al realizar el tratamiento láser a una potencia de

4W, una densidad de potencia de  $266 \text{ W/cm}^2$  y velocidad de barrido de  $2.5 \text{ mm/s}$ , la reflectancia promedio en el visible cambia a  $10.9\%$  y  $15.9\%$ , para las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. Asimismo, la reflectancia promedio de las películas delgadas ZnO -10 min y ZnO-15 min se recorre a valores de  $10.0\%$  y  $17.1\%$ , respectivamente, cuando se lleva a cabo un tratamiento térmico inducido por láser utilizando una potencia de  $5\text{W}$ , una densidad de energía de  $332 \text{ W/cm}^2$  y una velocidad de barrido de  $2.5 \text{ mm/s}$ .



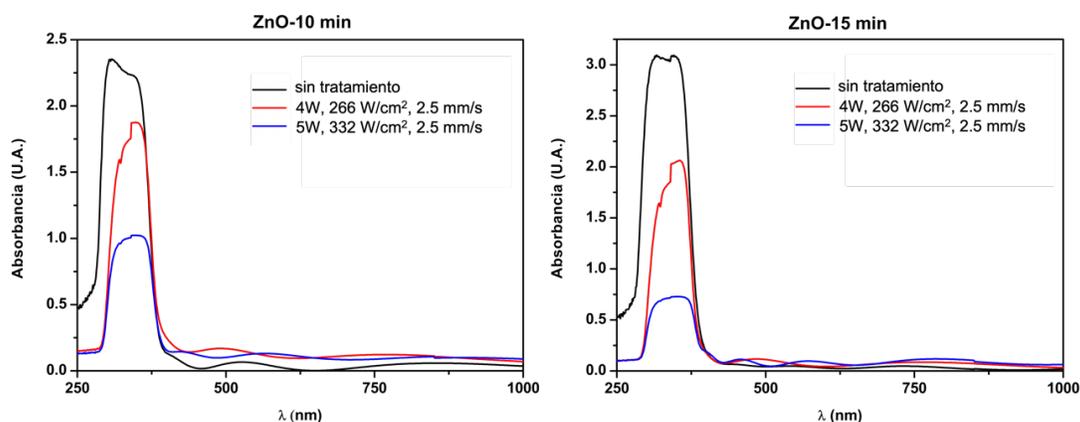
**Figura 42.** Espectro de reflectancia para las películas de ZnO crecidas por (a) 10 y (b) 15 minutos después del tratamiento láser.

En cuanto a las películas delgadas de AZO, la reflectancia promedio en el espectro visible previa al tratamiento se encontraba en 17.0% y 11.0%, para películas sintetizadas por 10 y 15 minutos, respectivamente. Al tratar las películas con láser utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, la reflectancia promedio cambia a 15.5% y 15.9%, para las películas de AZO crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. De igual manera, al irradiar las películas delgadas de AZO-10 min y AZO-15 min con 5W, 332 W/cm<sup>2</sup> y 2.5 mm/s, la reflectancia promedio cambia a 16.7% y 16.1%, respectivamente. Por lo tanto, el tratamiento con láser de CO<sub>2</sub> mantiene una reflectancia en el espectro visible menor al 20% en todos los casos de tratamiento. En las películas de ZnO, el tratamiento láser disminuye la reflectancia, mientras que, en el caso de las películas de AZO, la reflectancia promedio en el visible aumenta.

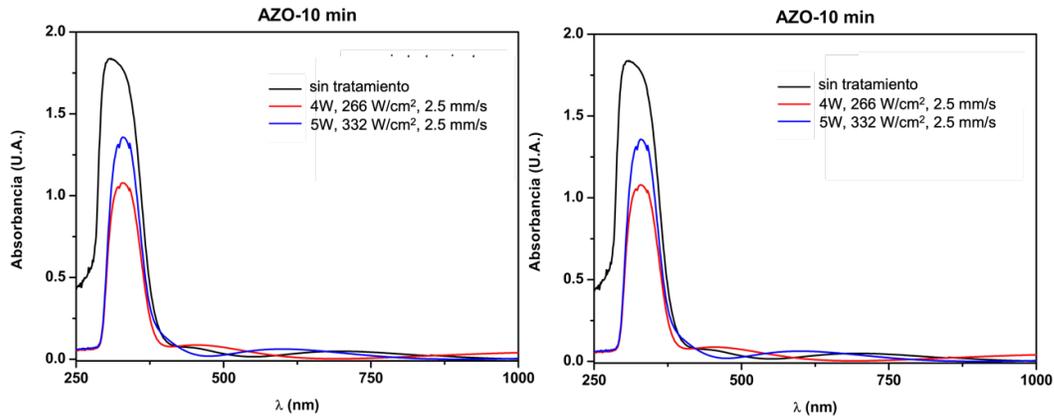


**Figura 43.** Reflectancia de películas delgadas de AZO crecidas por (a) 10 y (b) 15 min después del tratamiento láser.

El espectro de absorbancia para las películas delgadas de ZnO y AZO se muestran en las figuras 44 y 45, respectivamente. En el caso de las películas delgadas de ZnO, la absorbancia mantiene su máximo en la región ultravioleta del espectro electromagnético; sin embargo, los tratamientos con láser de CO<sub>2</sub> logran una disminución de la intensidad del máximo de absorbancia. Asimismo, en el caso de las películas delgadas de AZO, la interacción de la película delgada con la radiación electromagnética proveniente del láser de CO<sub>2</sub> logró disminuir la absorbancia en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

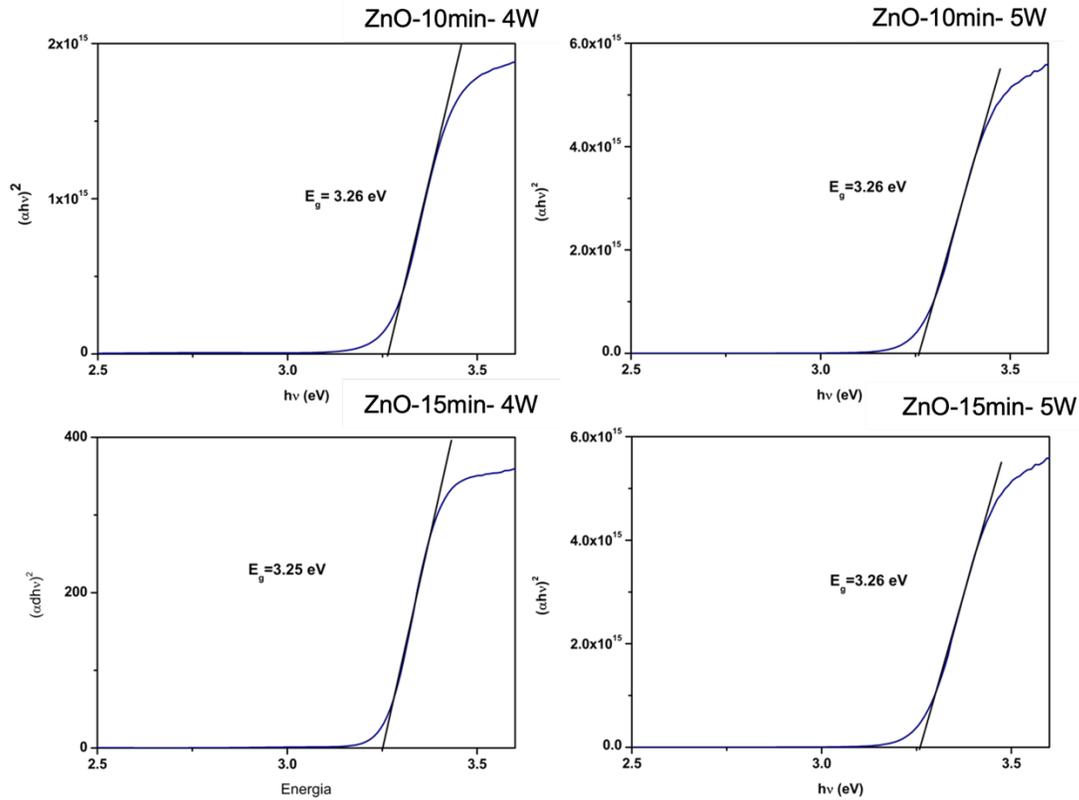


**Figura 44.** Absorbancia de las películas delgadas de ZnO tratadas con láser de CO<sub>2</sub>



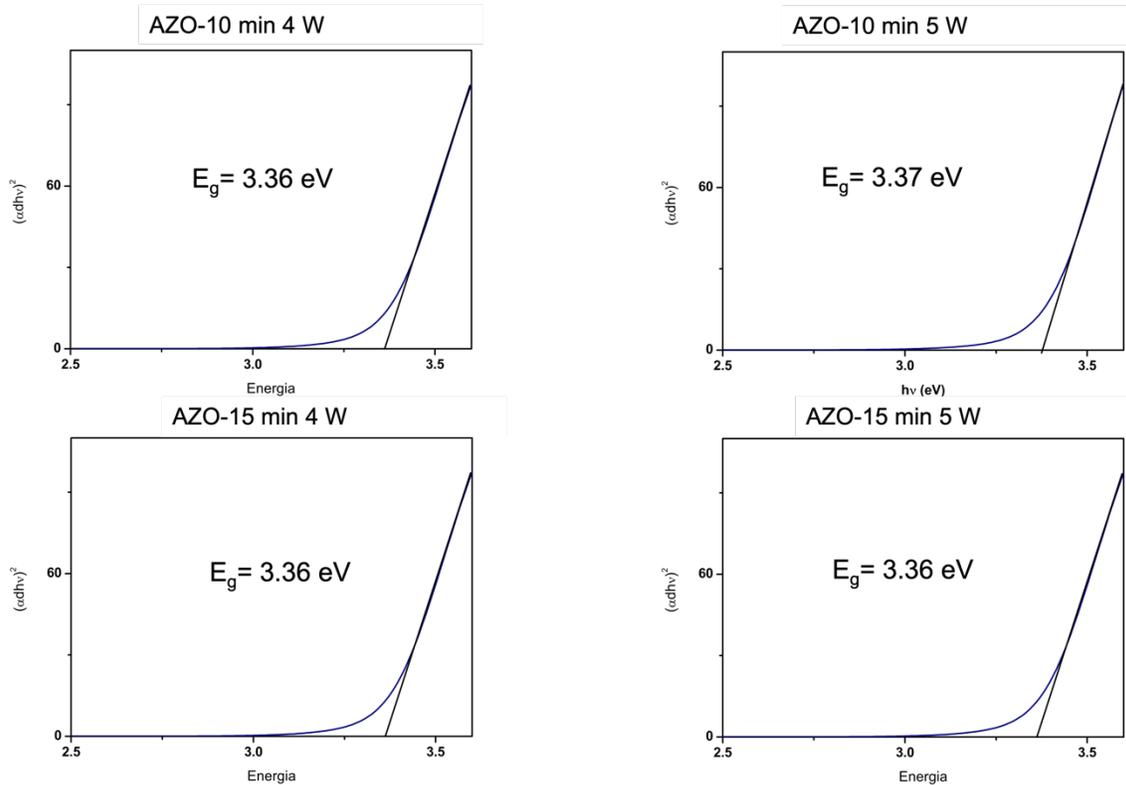
**Figura 45.** Absorbancia de las películas delgadas de AZO tratadas con láser de  $\text{CO}_2$

Las gráficas de Tauc para las películas delgadas de ZnO y AZO se muestran en la figura 46 y 47, respectivamente. Previo al tratamiento térmico inducido por láser, las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos mostraron un bandgap de 3.28 eV, mientras que las películas sintetizadas durante 15 minutos presentaron una energía de banda prohibida de 3.27 eV.



**Figura 46.** Gráficas de  $T_{auc}$  para las películas delgadas de ZnO tratadas con láser.

Al irradiar las películas con láser, utilizando una potencia de 4W, una densidad de potencia de  $266 \text{ W/cm}^2$  y una velocidad de barrido de  $2.5 \text{ mm/s}$ , los valores del bandgap se recorren a 3.26 y 3.25 eV, para películas delgadas crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. De igual manera, los valores de la energía de banda prohibida se recorren a 3.26 eV cuando se irradian las películas delgadas de ZnO con una potencia de 5W, una densidad de potencia de  $332 \text{ W/cm}^2$ , y una velocidad de barrido de  $2.5 \text{ mm/s}$ . Este corrimiento en el bandgap ha sido reportado previamente para tratamientos en horno a  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ , por García Méndez y sus colaboradores [14].



**Figura 47.** Gráficas de  $Tauc$  para las películas delgadas de AZO tratadas con láser.

En cuanto a las películas delgadas de AZO, los valores de bandgap se encuentran en 3.38 eV, para películas delgadas crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. Al irradiarlas utilizando una potencia de 4W, una densidad de energía de 266 W/cm<sup>2</sup> y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s, los valores de la energía de banda prohibida se recorren a 3.36 eV, en ambas películas. La irradiación con láser de CO<sub>2</sub>, utilizando una potencia de 5W, una densidad de potencia de 332 W/cm<sup>2</sup> y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s, recorre los valores del bandgap a 3.37 y 3.36 eV, para las películas crecidas por 10 y 15 minutos.

La energía de Urbach es un indicador que cuantifica el desorden en la estructura cristalina y su impacto en las propiedades optoelectrónicas. Previo al tratamiento con láser, las películas delgadas de ZnO presentaron valores de energía de Urbach de 96 y 103 meV, para depósitos de 10 y 15 minutos, respectivamente. Al realizar el tratamiento láser con una potencia de 4W, una densidad de potencia de 266 W/cm<sup>2</sup> y la velocidad de barrido de 2.5 mm/s, los valores de energía de Urbach aumentan a 110 meV, para el caso de películas delgadas crecidas por 10 minutos, mientras que disminuye a 73 meV para películas delgadas sintetizadas por 15 minutos. De igual manera, al realizar el tratamiento láser con una potencia de 5W, una densidad de potencia de 332 W/cm<sup>2</sup> y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s, la energía de Urbach cambia a valores de 106 y 111 meV, para los depósitos de 10 y 15 minutos. En cuanto a las películas delgadas de AZO, los valores iniciales de la energía de Urbach fueron 126 y 132 meV, para películas delgadas sintetizadas por 10 y 15 minutos. Al irradiar las películas delgadas de AZO con láser de CO<sub>2</sub>, utilizando 4W, 266 W/cm<sup>2</sup>, 2.5 mm/s, los valores de la energía de Urbach cambian a 188 y 120 meV, para depósitos de 10 y 15 minutos. Al utilizar una potencia de 5W, una densidad de potencia de 332 W/cm<sup>2</sup> y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s, la energía de Urbach cambia a valores de 176 y 150 meV, para películas delgadas crecidas por 10 y 15 minutos, respectivamente. En general, los valores de la energía de Urbach aumentan, lo cual significa que la irradiación con láser genera defectos en la red cristalina, lo cual concuerda con la activación de los modos anómalos encontrados en la espectroscopía Raman, los cuales se pueden atribuir a la liberación de oxígeno de la estructura y la presencia de Zn metálico. Los valores de E<sub>U</sub> son menores a los reportados para películas delgadas de Al:ZnO sintetizadas por spin coating y tratadas en horno a

500 °C durante 2 horas [16]. La tabla 9 resume las propiedades ópticas encontradas para las películas delgadas de ZnO y AZO, previo y posterior al tratamiento láser.

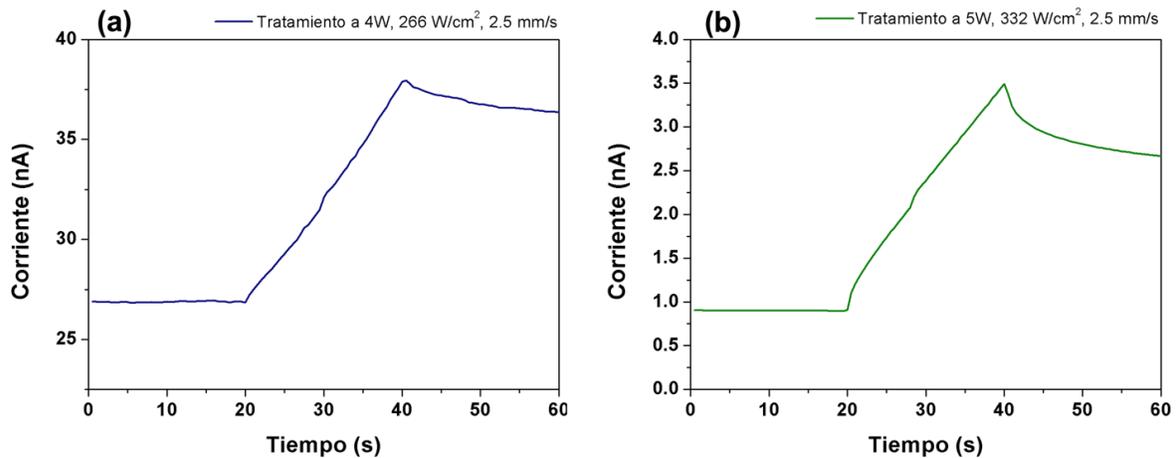
**Tabla 9.** Resumen de propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO y AZO previo y después de la irradiación láser.

Muestra	Tratamiento	T%	R%	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>u</sub> (meV)
<b>ZnO-10 min</b>	Sin tratamiento	87.5%	12%	3.28	96
	Tratamiento a 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	86.1%	10.9%	3.26	110
	Tratamiento a 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	88.3%	10.0%	3.26	106
<b>ZnO-15 min</b>	Sin tratamiento	83.5%	16.5%	3.27	103
	Tratamiento a 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	85.4%	15.9%	3.25	73
	Tratamiento a 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	82.8%	16.1%	3.26	111
<b>AZO-10 min</b>	Sin tratamiento	90.6%	17.0%	3.38	126
	Tratamiento a 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	88.6%	15.5%	3.36	188
	Tratamiento a 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	86.6%	16.7%	3.37	176
<b>AZO- 15 min</b>	Sin tratamiento	89.0%	11.0%	3.38	132
	Tratamiento a 4W, 266 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	85.4%	15.9%	3.36	120
	Tratamiento a 5W, 332 W/cm <sup>2</sup> , 2.5 mm/s	82.8%	16.1%	3.36	150

### 3.2.5 Caracterización de propiedades eléctricas

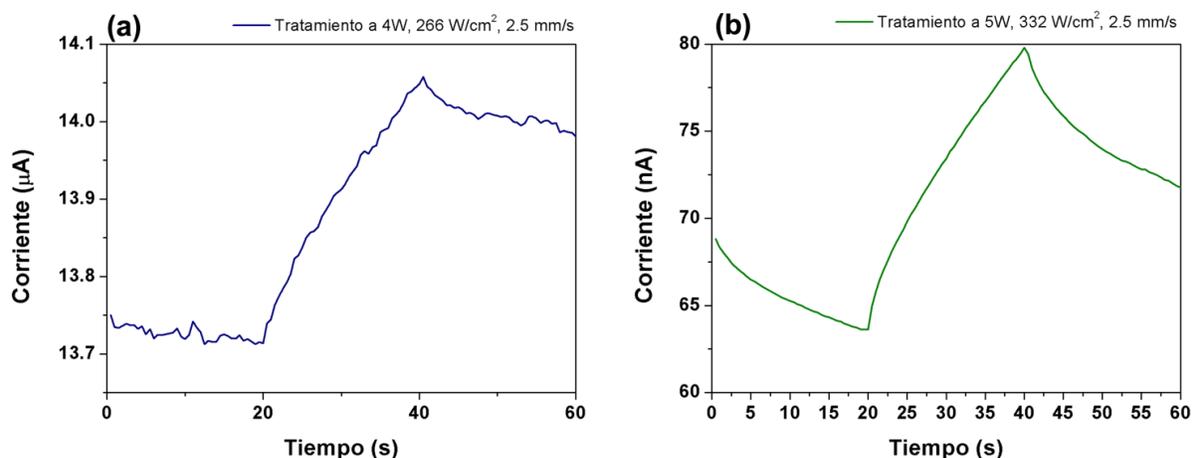
La fotorrespuesta de las películas delgadas de ZnO y AZO después del tratamiento láser fue estudiada utilizando una fuente de voltaje Keithley, fijando el voltaje a 5 V y midiendo

la respuesta de la corriente en la oscuridad (20 s) y bajo iluminación (20 s). En este caso, los electrodos tienen un tamaño de 4 mm y una separación de 1 mm. Las gráficas obtenidas para las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos se presentan en la figura 48. Antes del tratamiento láser, las películas delgadas de ZnO crecidas por 10 minutos presentan una conductividad en la oscuridad de  $0.067 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  y, al encender la iluminación, la conductividad cambia a  $0.071 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . La película delgada de ZnO crecida por 10 minutos presentó una conductividad en la oscuridad de  $0.062 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  y una conductividad bajo iluminación de  $0.089 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , luego de recibir un tratamiento con láser de  $\text{CO}_2$  utilizando una potencia de 4W, una densidad de potencia de  $266 \text{ W/cm}^2$  y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s. De igual manera, el tratamiento láser utilizando una potencia de 5W, una densidad de energía de  $332 \text{ W/cm}^2$  y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s cambia la conductividad de la película delgada crecida por 10 minutos a  $0.002$  y  $0.006 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , en oscuridad e iluminación, respectivamente.



**Figura 48.** Fotorrespuesta de las películas delgadas ZnO-10 min tratadas con láser utilizando (a) 4W,  $266 \text{ W/cm}^2$ , 2.5 mm/s, y (b) 5W,  $332 \text{ W/cm}^2$ , 2.5 mm/s.

La figura 49 presenta las gráficas de fotorrespuesta de las películas delgadas de AZO sintetizadas por 15 minutos y tratadas con láser medida con unos electrodos de pintura de carbón de 4 mm de longitud y una separación de 1.5 mm. Inicialmente, la conductividad en la oscuridad tiene valores de  $10.35 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , los cuales cambian a  $10.78 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  al encender la iluminación. El tratamiento con láser utilizando una potencia de 4W, una densidad de energía de  $266 \text{ W/cm}^2$  y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s cambia los valores de conductividad a  $12.42$  y  $12.98 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , en oscuridad e iluminación, respectivamente. De la misma manera, la conductividad cambia a  $0.061$  y  $0.069 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , en oscuridad bajo iluminación, respectivamente, cuando las películas delgadas se someten a un tratamiento con láser a una potencia de 5W, una densidad de potencia de  $332 \text{ W/cm}^2$  y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s.



**Figura 49.** Fotorrespuesta de las películas delgadas AZO-15 tratadas con láser utilizando (a) 4W,  $266 \text{ W/cm}^2$ , 2.5 mm/s, y (b) 5W,  $332 \text{ W/cm}^2$ , 2.5 mm/s.

Como podemos notar, los parámetros con los que se lleva a cabo el tratamiento con láser de  $\text{CO}_2$  juegan un papel importante en las propiedades eléctricas de las películas delgadas, tanto en oscuridad como en iluminación. En el caso del ZnO, la conductividad

en oscuridad no se ve afectada cuando el tratamiento se realiza a menor potencia y densidad de potencia, resultando solo en una mejoría en la conductividad bajo iluminación, lo cual nos habla de que debido al corrimiento observado en los valores del bandgap, se puede excitar una mayor cantidad de portadores de carga bajo la iluminación. En el caso de las películas delgadas de AZO, el tratamiento a menor potencia y densidad de potencia favoreció tanto a la conductividad en oscuridad, como la conductividad bajo iluminación, lo cual nos habla de que hubo no sólo un corrimiento en los valores del bandgap, si no que el crecimiento cristalino de las películas delgadas permitió la movilidad de los portadores de carga.

Por otro lado, el tratamiento realizado a una mayor potencia y densidad de potencia, es decir, aquel realizado con 5W y 332 W/cm<sup>2</sup> no favorece a las propiedades eléctricas de las películas tanto de ZnO como de AZO. En el caso del ZnO, las películas delgadas disminuyen su conductividad tanto en oscuridad como bajo iluminación, comparadas con las películas delgadas sin tratamiento. El caso de las películas delgadas de AZO es más drástico, pues su conductividad disminuye tanto que se vuelve comparable con una película de ZnO, es decir, pierde el efecto de un electrón extra disponible en la red cristalina.

## Capítulo 4: Conclusiones

Con respecto al trabajo realizado en esta investigación, se puede concluir los siguientes aspectos:

1. Utilizando la técnica de pulverización catódica RF, se llevó a cabo la síntesis de películas delgadas de ZnO y Al:ZnO, sobre sustratos de vidrio, partiendo de blancos cerámicos de ZnO y Al:ZnO. Las películas delgadas obtenidas presentan propiedades de alta homogeneidad, alta adherencia al sustrato, espesor uniforme y alta reproducibilidad. Las películas delgadas obtenidas se sometieron a un tratamiento láser.
2. Para el tratamiento térmico de las películas, se observa que los parámetros utilizados en el equipo láser, como fueron la potencia, la densidad de potencia y la velocidad de barrido, juegan un papel determinante en el resultado final. Se observa que altas potencias y densidades de potencia generan ablación y daños en la película delgada. De igual manera, la irradiación estática puede inducir la formación de estructuras periódicas (LIPSS) en las películas delgadas. Al analizar las diferentes combinaciones de parámetros, se logró establecer los parámetros para tratar la superficie para mantener un control de posibles daños en la película por efectos de la irradiación láser.
3. La irradiación de las películas delgadas con el láser de CO<sub>2</sub> puede inducir el reordenamiento de la estructura cristalina de las películas delgadas. Como se pudo observar mediante difracción de rayos X, las películas irradiadas con láser

presentaron un reordenamiento, dando preferencia a la dirección del eje c, dado por el plano cristalino (0 0 2) del ZnO hexagonal. De igual manera, los modos vibracionales observados en la espectroscopía Raman, confirman la presencia de las vibraciones asociadas a la estructura wurtzita del ZnO, y observando como los modos aumentan en intensidad y se recorren a las posiciones reportadas en la literatura para los modos.

4. El tratamiento láser activa modos anómalos en el espectro Raman, en especial el modo  $B_1^{\text{high}}-B_1^{\text{low}}$ , el cual está relacionado con la activación de defectos estructurales en la red cristalina, como lo es la liberación de oxígeno de la red del ZnO o efectos de dopaje. La activación de defectos de la red cristalina también fue observada mediante espectroscopía UV-Vis-NIR, a través de la energía de Urbach, puesto que sus valores ( $E_U$ ) aumentaron al someter a las películas delgadas a ambos tratamientos láser.
5. Cuando las películas delgadas se procesan con láser, aparecen cambios en la morfología. La irradiación láser genera burbujas en las superficies de las películas delgadas. La formación de estas estructuras en la superficie de las películas delgadas podría estar relacionada con la forma en la que se induce el calor mediante el láser. Un mecanismo propuesto es que el láser de  $\text{CO}_2$ , al tener una mayor longitud de penetración, alcanza a calentar las capas internas del depósito, por lo que la difusión del calor en la película delgada pudiese formar las burbujas. Además, al visualizar las películas delgadas tratadas con láser mediante AFM, se

puede apreciar como las superficies se homogenizan, tanto los granos como los clústeres. La rugosidad de las muestras disminuye cuando se tratan con láser.

6. Las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO y AZO cambian al someterlas a los tratamientos láser. El tratamiento con láser de CO<sub>2</sub> mantiene una alta transmitancia en el espectro visible, superior al 80% en todos los casos de tratamiento. Asimismo, la reflectancia promedio en el visible se mantiene debajo del 20%. La irradiación con láser genera una disminución en la energía de banda prohibida. En general, las películas delgadas de AZO tienen un bandgap mayor a las películas delgadas de ZnO debido al efecto Burstein-Moss.
  
7. El tratamiento láser modifica las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO y AZO. Cuando se realiza el tratamiento utilizando una potencia de 4W, 266 W/cm<sup>2</sup> y una velocidad de barrido de 2.5 mm/s, las películas delgadas aumentan su conductividad bajo iluminación, lo cual puede estar relacionado con que la energía de la banda prohibida disminuyó, por lo que los portadores de cargas se pueden excitar con mayor facilidad. Las películas delgadas de AZO tratadas con dichos parámetros aumentan su conductividad en oscuridad y bajo iluminación, lo cual nos habla que el láser facilitó el crecimiento cristalino, mejorando la movilidad de las cargas en la estructura, así como la disminuyendo el bandgap, repercutiendo en las propiedades eléctricas. Sin embargo, el tratamiento con láser de CO<sub>2</sub> utilizando una potencia de 5W, una densidad de 332

W/cm<sup>2</sup> y velocidad de barrido de 2.5 mm/s disminuye la conductividad de las películas delgadas de ZnO y AZO.

#### **4.1. Trabajo a futuro**

El trabajo a futuro de esta tesis incluye:

- Medir de las propiedades de fotoluminiscencia de las películas delgadas de ZnO y AZO, previo y después de la irradiación.
- Estudiar el estado químico de las películas delgadas de ZnO y AZO mediante espectroscopía XPS.
- Analizar el efecto de una potencia y densidad de potencia intermedia, por ejemplo 4.5 W y 300 W/cm<sup>2</sup>, en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas.
- Sintetizar estructuras multicapa y someterlas a tratamientos con láser de CO<sub>2</sub>.
- Adicionar una película, ya sea de ZnO o AZO, a un sistema multicapas para conformar una celda solar, buscando que sea operativa.

## Referencias

- [1] O.W.i. Data, Electricity production by source. <https://ourworldindata.org/grapher/electricity-prod-source-stacked>.
- [2] ONU, Objetivo 7: Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>.
- [3] S.d. Energía, Evolución de la capacidad instalada por tipo de tecnología 2018-2032. [https://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=DIPS\\_SE\\_C33\\_ES](https://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=DIPS_SE_C33_ES) P. 2022).
- [4] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5] T.D. Lee, A.U. Ebong, A review of thin film solar cell technologies and challenges, Renewable and Sustainable Energy Reviews 70 (2017) 1286-1297.
- [6] K. Tian, B. Tudu, A. Tiwari, Growth and characterization of zinc oxide thin films on flexible substrates at low temperature using pulsed laser deposition, Vacuum 146 (2017) 483-491.
- [7] S.H. Ribut, C.A. Che Abdullah, M.Z. Mohammad Yusoff, Investigations of structural and optical properties of zinc oxide thin films growth on various substrates, Results in Physics 13 (2019) 102146.
- [8] S. Kunj, K. Sreenivas, Residual stress and defect content in magnetron sputtered ZnO films grown on unheated glass substrates, Current Applied Physics 16(7) (2016) 748-756.
- [9] J. Iqbal, A. Jilani, P.M. Ziaul Hassan, S. Rafique, R. Jafer, A.A. Alghamdi, ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap, Journal of King Saud University - Science 28(4) (2016) 347-354.
- [10] P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, N. Rathor, Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin film, Karbala International Journal of Modern Science 1(3) (2015) 159-165.

- [11] G. Demircan, E.F. Gurses, A. Acikgoz, S. Yalcin, B. Aktas, Effects of spin coating parameters on stress, electrical and optical properties of multilayer ZnO thin film prepared by sol–gel, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 709(1) (2020) 61-69.
- [12] S. Marouf, A. Beniaiche, H. Guessas, A. Azizi, Morphological, Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Dip Coating Method, *Materials Research* 20(1) (2017) 88-95.
- [13] B.K. Sarma, P. Rajkumar, Al-doped ZnO transparent conducting oxide with appealing electro-optical properties – Realization of indium free transparent conductors from sputtering targets with varying dopant concentrations, *Materials Today Communications* 23 (2020) 100870.
- [14] M. García-Méndez, Á. Bedoya-Calle, R.R. Segura, V. Coello, Investigation of the annealing effects on the structural and optoelectronic properties of RF-sputtered ZnO films studied by the Drude–Lorentz model, *Applied Physics A* 120(4) (2015) 1375-1382.
- [15] M. García-Méndez, R.R. Segura, V. Coello, E. Martínez Guerra, Á. Bedoya-Calle, The influence of Ce doping on the structural and optoelectronic properties of RF-sputtered ZnO films, *Optical and Quantum Electronics* 47(8) (2015) 2637-2648.
- [16] R.K. Pandey, S. Mishra, P.K. Bajpai, Deposition and Characterization of Al:ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications, *Journal of Electronic Materials* 45(11) (2016) 5822-5829.
- [17] O. Makuku, F. Mbaiwa, T.S. Sathiaraj, Structural, optical and electrical properties of low temperature grown undoped and (Al, Ga) co-doped ZnO thin films by spray pyrolysis, *Ceramics International* 42(13) (2016) 14581-14586.
- [18] M.W. Alam, M.Z. Ansari, M. Aamir, M. Waheed-Ur-Rehman, N. Parveen, S.A. Ansari, Preparation and Characterization of Cu and Al Doped ZnO Thin Films for Solar Cell Applications, *Crystals* 12(2) (2022).
- [19] C. Moditswe, C.M. Muiva, A. Juma, Highly conductive and transparent Ga-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Optik* 127(20) (2016) 8317-8325.
- [20] J.L. Cervantes-López, R. Rangel, M. García-Méndez, H. Tiznado, O. Contreras, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez, J.J. Alvarado-Gil, Indium-doped ZnO nanorods grown on Si (1 1 1) using a hybrid ALD-solvothermal method, *Materials Research Express* 4(7) (2017) 075032.

- [21] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol-gel process, *Journal of Alloys and Compounds* 542 (2012) 151-156.
- [22] M. Kusayanagi, A. Uchida, N. Oka, J. Jia, S.-i. Nakamura, Y. Shigesato, Al-doped ZnO films deposited on a slightly reduced buffer layer by reactive dc unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 555 (2014) 93-99.
- [23] A. Das, G. Das, D. Kabiraj, D. Basak, High conductivity along with high visible light transparency in Al implanted sol-gel ZnO thin film with an elevated figure of merit value as a transparent conducting layer, *Journal of Alloys and Compounds* 835 (2020) 155221.
- [24] O. Urper, N. Baydogan, Effect of Al concentration on optical parameters of ZnO thin film derived by Sol-Gel dip coating technique, *Materials Letters* 274 (2020) 128000.
- [25] A.K. Ambedkar, M. Singh, V. Kumar, V. Kumar, B.P. Singh, A. Kumar, Y.K. Gautam, Structural, optical and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Surfaces and Interfaces* 19 (2020) 100504.
- [26] Y. Wang, J. Song, W. Song, Y. Tian, B. Han, X. Meng, F. Yang, Y. Ding, J. Li, Effects of thickness on photoelectric properties and perovskite solar cells application of transparent conductive F and Al co-doped ZnO films, *Solar Energy* 186 (2019) 126-135.
- [27] A. Purohit, S. Chander, A. Sharma, S.P. Nehra, M.S. Dhaka, Impact of low temperature annealing on structural, optical, electrical and morphological properties of ZnO thin films grown by RF sputtering for photovoltaic applications, *Optical Materials* 49 (2015) 51-58.
- [28] D. Aryanto, R.M. Maulana, T. Sudiro, Masturi, A.S. Wismogroho, P. Sebayang, M. Ginting, P. Marwoto, Effect of post-thermal annealing on the structural of ZnO thin films deposited using sol-gel spin-coating method, *AIP Conference Proceedings* 1862(1) (2017) 030045.
- [29] H. Belkhalifa, H. Ayed, A. Hafdallah, M.S. Aida, R.T. Ighil, Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: Effect of annealing temperature, *Optik* 127(4) (2016) 2336-2340.
- [30] W.C. Lim, J.P. Singh, Y. Kim, J. Song, K.H. Chae, T.-Y. Seong, Effect of thermal annealing on the properties of ZnO thin films, *Vacuum* 183 (2021) 109776.

- [31] U. Chaitra, D. Kekuda, K. Mohan Rao, Effect of annealing temperature on the evolution of structural, microstructural, and optical properties of spin coated ZnO thin films, *Ceramics International* 43(9) (2017) 7115-7122.
- [32] Mursal, Irhamni, Bukhari, Z. Jalil, Structural and Optical Properties of Zinc Oxide (ZnO) based Thin Films Deposited by Sol-Gel Spin Coating Method, *Journal of Physics: Conference Series* 1116 (2018) 032020.
- [33] O. Gürbüz, S. Güner, Role of annealing temperature on electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films, *Ceramics International* 41(3, Part A) (2015) 3968-3974.
- [34] H.J. Al-Asedy, N. Bidin, K.N. Abbas, M.A. Al-Azawi, Structure, morphology and photoluminescence attributes of Al/Ga co-doped ZnO nanofilms: Role of annealing time, *Materials Research Bulletin* 97 (2018) 71-80.
- [35] Y. Aoun, B. Benhaoua, S. Benramache, B. Gasmi, Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Optik* 126(24) (2015) 5407-5411.
- [36] H.J. Meadows, D. Regesch, M. Thevenin, J. Sendler, T. Schuler, S. Misra, B.J. Simonds, M.A. Scarpulla, V. Gerliz, L. Gütay, J. Guillot, P.J. Dale, CuInSe<sub>2</sub> semiconductor formation by laser annealing, *Thin Solid Films* 582 (2015) 23-26.
- [37] H.J. Meadows, A. Bhatia, C. Stefan, S. Schorr, M.A. Scarpulla, P.J. Dale, Crystallographic study of phases present in CuInSe<sub>2</sub> absorber layers produced by laser annealing co-electrodeposited precursors, *Proc.SPIE*, 2013.
- [38] B.J. Simonds, V. Kheraj, V. Palekis, C. Ferekides, M.A. Scarpulla, Reduction of Fermi level pinning and recombination at polycrystalline CdTe surfaces by laser irradiation, *Journal of Applied Physics* 117(22) (2015) 225301.
- [39] B.J. Simonds, S. Misra, N. Paudel, K. Vandewal, A. Salleo, C. Ferekides, M.A. Scarpulla, Near infrared laser annealing of CdTe and in-situ measurement of the evolution of structural and optical properties, *Journal of Applied Physics* 119(16) (2016) 165305.
- [40] C.W. Cheng, I.M. Lee, J.S. Chen, Femtosecond laser-induced nanoperiodic structures and simultaneous crystallization in amorphous indium-tin-oxide thin films, *Applied Surface Science* 316 (2014) 9-14.

- [41] J.S. Brian, J.M. Helen, M. Sudhajit, F. Christos, J.D. Phillip, A.S. Michael, Laser processing for thin film chalcogenide photovoltaics: a review and prospectus, *Journal of Photonics for Energy* 5(1) (2015) 1-20.
- [42] J.-H. Yoo, A. Lange, J. Bude, S. Elhadj, Optical and electrical properties of indium tin oxide films near their laser damage threshold, *Optical Materials Express* 7(3) (2017) 817-826.
- [43] N.-f. Ren, L.-j. Huang, B.-j. Li, M. Zhou, Laser-assisted preparation and photoelectric properties of grating-structured Pt/FTO thin films, *Applied Surface Science* 314 (2014) 208-214.
- [44] B.-j. Li, G.-y. Yang, L.-j. Huang, W. Zu, N.-f. Ren, Performance optimization of SnO<sub>2</sub>:F thin films under quasi-vacuum laser annealing with covering a transparent PET sheet: A study using processing map, *Applied Surface Science* 509 (2020) 145334.
- [45] L. Peng, Y.a. Zhao, X. Liu, Z. Cao, D. Li, Y. Lian, H. Ma, R. Hong, C. Tao, D. Zhang, J. Shao, Temperature dependence of initial deformation and cracks of indium tin oxide film by quasi-continuous-wave laser irradiations, *Optical Materials Express* 10(10) (2020) 2394-2405.
- [46] C.W. Cheng, I.M. Lee, J.S. Chen, Femtosecond laser processing of indium-tin-oxide thin films, *Optics and Lasers in Engineering* 69 (2015) 1-6.
- [47] A.L. Palma, Laser-Processed Perovskite Solar Cells and Modules, *Solar RRL* 4(4) (2020) 1900432.
- [48] Q. Chen, W. Guo, J.C.-R. Ke, M.Z. Mokhtar, D. Wang, J. Jacobs, A.G. Thomas, R.J. Curry, Z. Liu, Ultrafast and Scalable Laser-Induced Crystallization of Titanium Dioxide Films for Planar Perovskite Solar Cells, *Solar RRL* 5(1) (2021) 2000562.
- [49] Z. Chen, S. Jiang, B. Xin, R. Guo, D. Miao, CO<sub>2</sub> laser annealing for improved luminescent properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> thin film grown on quartz fabric by using EBE, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29(1) (2018) 837-845.
- [50] G. Jo, J.-H. Koh, Laser annealing effects on Ga dopants for ZnO thin films for transparent conducting oxide applications, *Ceramics International* 45(5) (2019) 6190-6197.

- [51] V. Schütz, V. Sittinger, S. Götzendörfer, C.C. Kalmbach, R. Fu, P. von Witzendorff, C. Britze, O. Suttman, L. Overmeyer, NIR-CW-Laser Annealing of Room Temperature Sputtered ZnO:Al, *Physics Procedia* 56 (2014) 1073-1082.
- [52] G. Jo, J.-H. Ji, K. Masao, J.-G. Ha, S.-K. Lee, J.-H. Koh, CO<sub>2</sub> laser annealing effects for Al-doped ZnO multilayered films, *Ceramics International* 44 (2018) S211-S215.
- [53] Y.-C. Chen, P.-C. Hsu, L. Xu, J.-Y. Juang, Simultaneous enhancement of electrical conductivity, uniformity, and near-infrared transmittance via laser annealing on ZnO:Ga films deposited by atmospheric pressure plasma jet, *Journal of Alloys and Compounds* 857 (2021) 157697.
- [54] K.C. Phillips, H.H. Gandhi, E. Mazur, S.K. Sundaram, Ultrafast laser processing of materials: a review, *Advances in Optics and Photonics* 7(4) (2015) 684-712.
- [55] Y.-H. Tseng, H. Yang, C.-W. Luo, Femtosecond laser-colored indium-tin-oxide films for blue light attenuation and image screening, *Optics Express* 25(26) (2017) 33134-33142.
- [56] R. Hong, T. Yan, C. Tao, Q. Wang, H. Lin, D. Zhang, Laser induced the tunable permittivity of Epsilon-Near-Zero induced in indium tin oxide thin films, *Optical Materials* 107 (2020) 110137.
- [57] Y. Li, O.R. Musaev, J.M. Wrobel, M.B. Kruger, Crystallization by laser annealing of amorphous SnO<sub>2</sub> films on the Si (100) surface, *Applied Physics A* 124(7) (2018) 499.
- [58] D. Scorticati, A. Illiberi, T. Bor, S.W.H. Eijt, H. Schut, G.R.B.E. Römer, D.F. de Lange, A.J.H. in t Veld, Annealing of SnO<sub>2</sub> thin films by ultra-short laser pulses, *Optics Express* 22(S3) (2014) A607-A621.
- [59] G. Fiaschi, S. Mirabella, G. Franzò, L. Maiolo, A. Chitu, Y. Komem, Y. Shacham-Diamand, Effect of laser annealing on ZnO nanorods grown by chemical bath deposition on flexible substrate, *Applied Surface Science* 458 (2018) 800-804.
- [60] M. Khan, A. Almohammed, W. Farooq, Effect of picosecond-laser irradiation on the properties of nanostructured aluminium-doped zinc oxide thin films, *Ukrainian Journal of Physical Optics* 21 (2020) 126-140.
- [61] Y. Hsieh, C. Yang, C. Yang, Y. Lin, K. Huang, W. Hsiao, Residual Stress Analysis of Aluminum-doped Zinc Oxide Films under Laser-Induced Recovery Process, *Proceedings*

of the 7th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology - PHOTOPTICS, 2019, pp. 134-138.

[62] D. Scorticati, A. Illiberi, T.C. Bor, S.W.H. Eijt, H. Schut, G.R.B.E. Römer, M. Klein Gunnewiek, A.T.M. Lenferink, B.J. Kniknie, R. Mary Joy, M.S. Dorenkamper, D.F. de Lange, C. Otto, D. Borsa, W.J. Soppe, A.J. Huis in 't Veld, Thermal annealing using ultra-short laser pulses to improve the electrical properties of Al:ZnO thin films, *Acta Materialia* 98 (2015) 327-335.

[63] C. Charpentier, R. Boukhicha, P. Prod'homme, T. Emeraud, J.F. Lerat, P.R.i. Cabarrocas, E.V. Johnson, Evolution in morphological, optical, and electronic properties of ZnO:Al thin films undergoing a laser annealing and etching process, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 125 (2014) 223-232.

[64] V. Russo, M. Ghidelli, P. Gondoni, C.S. Casari, A. Li Bassi, Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide, *Journal of Applied Physics* 115(7) (2014) 073508.

[65] N. Ben Moussa, M. Lajnef, N. Jebari, C. Villebasse, F. Bayle, J. Chaste, A. Madouri, R. Chtourou, E. Herth, Synthesis of ZnO sol-gel thin-films CMOS-Compatible, *RSC Advances* 11(37) (2021) 22723-22733.

[66] R. Vinodkumar, I. Navas, K. Porsezian, V. Ganesan, N.V. Unnikrishnan, V.P. Mahadevan Pillai, Structural, spectroscopic and electrical studies of nanostructured porous ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 118 (2014) 724-732.

[67] S. Venkatachalam, Y. Kanno, S. Velumani, Characterization on pulsed laser deposited nanocrystalline ZnO thin films, *Vacuum* 84(10) (2010) 1199-1203.

[68] N. Tabet, M. Faiz, A. Al-Oteibi, XPS study of nitrogen-implanted ZnO thin films obtained by DC-Magnetron reactive plasma, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 163(1) (2008) 15-18.

[69] P. Prieto-Cortés, R.I. Álvarez-Tamayo, M. García-Méndez, M. Durán-Sánchez, Lossy Mode Resonance Generation on Sputtered Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited on Multimode Optical Fiber Structures for Sensing Applications in the 1.55  $\mu\text{m}$  Wavelength Range, *Sensors* 19(19) (2019).

- [70] E. Fazio, S. Patanè, S. Scibilia, A.M. Mezzasalma, G. Mondio, F. Neri, S. Trusso, Structural and optical properties of pulsed laser deposited ZnO thin films, *Current Applied Physics* 13(4) (2013) 710-716.
- [71] I. Carlomagno, I. Lucarini, V. Secchi, F. Maita, D. Polese, S. Mirabella, G. Franzò, A. Notargiacomo, G. Di Santo, S. Gonzalez, L. Petaccia, L. Maiolo, Surface Zn enrichment induced by excimer laser annealing in ZnO nanorods, *Applied Surface Science* 587 (2022) 152313.
- [72] O.V. Rambadey, A. Kumar, A. Sati, P.R. Sagdeo, Exploring the Interrelation between Urbach Energy and Dielectric Constant in Hf-Substituted BaTiO<sub>3</sub>, *ACS Omega* 6(47) (2021) 32231-32238.
- [73] J. Xu, Y. Teng, F. Teng, Effect of Surface Defect States on Valence Band and Charge Separation and Transfer Efficiency, *Scientific Reports* 6(1) (2016) 32457.
- [74] Z.-N. Ng, K.-Y. Chan, T. Tohsophon, Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol–gel technique, *Applied Surface Science* 258(24) (2012) 9604-9609.
- [75] P. Mondal, Oxygen vacancy induced anomalous Raman mode in intrinsic ZnO film, *Vibrational Spectroscopy* 103 (2019) 102939.
- [76] T.M.K. Thandavan, S.M.A. Gani, C. San Wong, R. Md. Nor, Enhanced photoluminescence and Raman properties of Al-doped ZnO nanostructures prepared using thermal chemical vapor deposition of methanol assisted with heated brass, *PLoS One* 10(3) (2015) e0121756.
- [77] J.G. Quiñones-Galván, I.M. Sandoval-Jiménez, H. Tototzintle-Huitle, L.A. Hernández-Hernández, F. de Moure-Flores, A. Hernández-Hernández, E. Campos-González, A. Guillén-Cervantes, O. Zelaya-Angel, J.J. Araiza-Ibarra, Effect of precursor solution and annealing temperature on the physical properties of Sol–Gel-deposited ZnO thin films, *Results in Physics* 3 (2013) 248-253.
- [78] W.-T. Hsiao, S.-F. Tseng, K.-C. Huang, D. Chiang, Electrode patterning and annealing processes of aluminum-doped zinc oxide thin films using a UV laser system, *Optics and Lasers in Engineering* 51(1) (2013) 15-22.