



CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Premio Anual Academia de Ciencias de Cuba, 2020

Aportes en la obtención y estudio de películas delgadas de ZnO para su uso prospectivo en la optoelectrónica y la fotovoltaica

Augusto Andrés Iribarren Alfonso ¹ <https://orcid.org/0000-0003-0465-1516>

Román Ernesto Castro Rodríguez ² <https://orcid.org/0000-0003-3276-7030>

Enrique Adrian Martín Tovar ³ <https://orcid.org/0000-0002-8259-5479>

Enrique Chan y Díaz ⁴ <https://orcid.org/0000-0002-8785-2622>

Luis Germán Daza Casiano ⁵ <https://orcid.org/0000-0002-2334-8187>

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. La Habana, Cuba

² Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Yucatán, México

³ División de Oncología y Urología, Unidad Médica de Alta Especialidad, Hospital de Especialidades del Centro Médico Nacional Ignacio García Téllez, Instituto Mexicano del Seguro Social. Mérida, Yucatán, México

⁴ Departamento de Ingeniería Mecánica, Tecnológico Nacional de México. Mérida, Yucatán, México

⁵ Universidad Tecnológica de Pereira. Risaraldas, Caldas, Colombia

*Autor para la correspondencia: augusto@imre.uh.cu y a_iribarren@yahoo.com

RESUMEN

Palabras clave

películas de ZnO; impurificación de ZnO; depósito con inclinación del sustrato (OAD); películas con morfología nanocolumnar; propiedades físico-químicas

Introducción. En el presente trabajo se agrupan resultados logrados en la obtención y caracterización de películas delgadas de ZnO dopadas y sin dopar y con cambios morfológicos a partir de los cuales se logran modificaciones químicas y de las propiedades ópticas, además de que se dilucidan comportamientos de la resistividad en películas de ZnO, con el objetivo de controlar de manera conveniente y reproducible propiedades útiles en su aplicación. **Métodos.** Películas de ZnO: Cd, Te y ZnO: N se obtuvieron por las técnicas de depósito por láser pulsado (PLD) con blanco inorgánico de ZnO+ CdTe e híbrido de poli(etil 2-cianoacrilato)+ ZnO respectivamente. Las películas de ZnO: Al fueron obtenidas combinando con la técnica de sustrato inclinado (OAD). **Resultados y discusión.** Las películas de ZnO: Cd, Te y ZnO: N poseen alta resistividad por pasivación de los defectos por incorporación de Cd, Te y N a la red del ZnO y, consecuentemente, la formación de compuestos de ZnO del tipo $Cd_xZn_{1-x}O_{1-y}Te_y$ y $Zn_xO_yN_z$. Las películas de ZnO: Al se obtuvieron con morfología nanocolumnar usando la técnica de *rf-sputtering* combinada con la de sustrato inclinado (OAD). Esto permitió hacer ingeniería de dispersión óptica para modificar el índice de refracción efectivo en hasta 20 % y el gap de energía en hasta 3 %, además de variar la resistividad. Se dilucidó la causa del comportamiento contradictorio de las propiedades eléctricas en películas ZnO crecidas por PLD con diferentes presiones parciales de oxígeno que se vinculó a la influencia significativa de configuraciones intersticiales de oxígeno y Zn intersticial y tensiones residuales que son relevantes en el comportamiento de la resistividad en películas delgadas crecidas por técnicas de alta energía.



Contributions to obtaining and studying thin films of ZnO for their prospective use in optoelectronics and photovoltaics

ABSTRACT

Introduction. This paper presents results achieved in the obtaining and characterization of doped and undoped ZnO thin films with morphological changes, from which chemical and optical-property modifications are achieved; resistivity behavior is elucidated in ZnO films, aiming to control, in a convenient and reproducible manner, useful properties when utilizing it. **Methods.** ZnO: Cd, Te and ZnO: N films were obtained by pulsed laser deposition (PLD) techniques with inorganic ZnO+ CdTe and poly (ethyl 2-cyanoacrylate)+ ZnO hybrid targets respectively. ZnO: Al films were obtained by combination with the inclined substrate technique (OAD). **Results and discussion.** ZnO: Cd, Te and ZnO: N films have high resistivity because of passivation of defects due to the incorporation of Cd, Te and N into the ZnO network and, consequently, the formation of ZnO compounds of the type $CdxZn_{1-x}O_{1-y}Te_y$ and $Zn_xO_yN_z$. The ZnO: Al films were obtained with nanocolumnar morphology using the rf-sputtering technique combined with oblique angle deposition (OAD). This allowed for optical dispersion engineering to modify the effective refractive index by up to 20% and the energy gap by up to 3%, in addition to varying the resistivity. The cause of a contradictory behavior of the electrical properties in ZnO films grown by PLD and different partial oxygen pressure was elucidated, which was linked to the significant influence of interstitial oxygen configurations and interstitial Zn, and residual stresses that are relevant in the behavior of resistivity in thin films grown by high energy techniques.

Keywords

ZnO films; doped ZnO; oblique angle deposition (OAD); nanocolumnar morphology films; physico-chemical properties

INTRODUCCIÓN

El ZnO es un óxido semiconductor II-VI con banda prohibida ancha y directa de 3,37 eV a 300 K. El ZnO típicamente muestra conductividad tipo n con alta concentración de electrones principalmente debido a vacancias de oxígeno, aunque presenta también otros defectos. ^(1,2) El estudio del ZnO permanece en el foco de las investigaciones debido a sus perspectivas de aplicación en diversos campos de la ciencia y la tecnología como optoelectrónica, fotovoltaica, sensores, catalizadores, piezoelectricidad y electro-óptica entre otros. ⁽³⁾ Hay muchas formas de obtener el ZnO que ha sido caracterizado por una amplia diversidad de técnicas. Sin embargo, es usual que haya resultados relativamente dispersos, lo que ha estimulado la continuidad de los estudios y sus aplicaciones. ^(3,4)

Los defectos pueden pasivarse por dopaje. Un resultado directo de la pasivación de defectos puede ser el incremento de la resistividad eléctrica que lo hace promisorio para ser utilizado como capa *buffer* en heteroestructuras fotovoltaicas. De ahí que el dopaje isoelectrónico y de otras impurezas

constituye una línea de estudios en la búsqueda de películas con mejor desempeño. ⁽⁵⁾

El ZnO dopado con Al es un óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés) bien conocido por su alta conductividad eléctrica y transparencia que lo hacen muy buen candidato para reemplazar otros TCOs convencionales ⁽⁶⁾ en múltiples aplicaciones. Son variadas las técnicas de obtención de ZnO: Al. ⁽⁷⁾

La reflexión de la luz es uno de los problemas críticos a resolver en el desempeño de dispositivos optoelectrónicos como las celdas solares. ^(8,9) El uso de recubrimientos antirreflejantes puede reducir la reflexión de la luz. Uno de los métodos que se ha considerado en la reducción de la reflexión es el crecimiento de películas delgadas por la técnica de sustrato inclinado (OAD o GLAD por sus siglas en inglés). ⁽¹⁰⁾ La manipulación de las características morfológicas permite controlar las propiedades ópticas. ^(11,12)

En este trabajo se presenta el estudio de películas delgadas de ZnO dopadas y sin dopar obtenidos por diferentes técnicas con el objetivo de controlar de manera conveniente y reproducible propiedades útiles en su aplicación. A partir de estos estudios se enriquecen los conocimientos sobre

sus propiedades tanto desde el punto de vista tecnológico, como de sus características físico-químicas que se modifican controladamente de manera que tengan mejor desempeño perspectivo. Las películas obtenidas poseen interés y utilidad en dispositivos electrónicos, fotovoltaicos y optoelectrónicos por su condición de óxido conductor transparente TCO y para el mejoramiento del acoplamiento óptico en las heteroestructuras.

MÉTODOS

Parte experimental

Técnicas de obtención de las películas

Las películas de ZnO dopadas fueron crecidas por deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) sobre sustratos de ITO/vidrio usando un láser de Nd:YAG operando en el modo Q-switch con $\lambda = 1064$ nm. El blanco para el dopaje con CdTe fue de nanopartículas de ZnO con un porcentaje en peso de 30 wt % de polvo de CdTe. El blanco para el dopaje con N fue una mezcla de poli(etil 2-cianoacrilato) con polvo de ZnO en un radio 70:30 wt %. La temperatura del sustrato en ambos casos fue de 300 °C y la distancia blanco sustrato fue de 40 mm.

Las películas de AZO fueron crecidas por la técnica de pulverización catódica con radio frecuencia (*rf-sputtering*) en alto vacío con un blanco de ZnO:Al con 2 wt % de Al_2O_3 y una distancia blanco-sustrato de 5 cm a 6 cm. Para desarrollar materiales nanoestructurados se combinó la técnica de *rf-sputtering* con OAD. En ella el sustrato se sitúa con ángulo diferente del perpendicular al flujo de material proveniente del blanco, lo que favorece el crecimiento selectivo de nanocolumnas inclinadas sobre el sustrato.⁽¹⁰⁾ Si el sustrato es rotado las columnas crecen sin inclinación. En el estudio del efecto de la rotación del sustrato utilizaron inclinaciones de sustrato de $\theta = 0^\circ$; 40° ; 60° y 80° sin rotación y a un ángulo de inclinación de 80° fijo se rotó el sustrato a $\omega = 0,6$ rpm; 1,2 rpm y 10 rpm respectivamente. Películas de ZnO se crecieron por la técnica de PLD variando la presión residual parcial de oxígeno en el rango de 0 Pa a 5,33 Pa.

Técnicas de caracterización

Las propiedades estructurales fueron determinadas en todos los casos por mediciones en la geometría de haz rasante usando un difractor de rayos x D5000 Siemens. Algunos espesores fueron medidos con un perfilómetro superficial Dektak-Veeco y otros de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas con un Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) JEOL 7600F que se acopla con un sistema de espectroscopía dispersiva de energía (EDS). La morfología superficial fue analizada también por

microscopía de fuerza atómica (AFM) usando un Park Scientific Instruments. Las mediciones de transmitancia óptica fueron realizadas en el rango de 350 nm a 850 nm con un Agilent 8453 UV-visible Spectroscopy System. Mediciones elementales se realizaron por espectroscopía de fotoelectrones excitados con rayos x (XPS) con un Thermo Scientific System. Las mediciones eléctricas de resistividad, concentración de electrones y movilidad se realizaron con un Ecopia HMS-5000 *Van der Pauw measurement system* a $T \sim 300$ K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Películas de ZnO impurificado

Estudios de impurificación de ZnO con CdTe y con N se realizaron mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD). Se incorporaron átomos de Cd y Te en sitios de Zn y O en la red de ZnO,⁽¹³⁾ lo que induce la pasivación de vacancias de O y Zn que son predominantes y que favorece el incremento de la resistividad, característica importante en capas *buffer* de heteroestructuras fotovoltaicas.^(14,15)

En el caso del dopaje isoelectrónico de ZnO con CdTe⁽¹³⁾ se obtuvo una combinación de compuestos. De mediciones elementales por XPS (figura 1) se obtuvo que los enlaces químicos, diferentes del Zn-O, fueron de 48 % a 49 % de Zn-Te, de 33 % a 34 % de Cd-Te y de 16 % a 20 % de Te-O. El enlace Cd-O no pudo ser discriminado debido, probablemente, a la pequeña cantidad de Cd incorporada a la red de ZnO. Dado que se encontró solo estructura de la wurtzita se evidencia que la mayoría del Te se incorpora a los sitios del O en la red del ZnO, una pequeña parte del Te queda como CdTe residual o en un compuesto del tipo $Cd_xZn_{1-x}O_{1-y}Te_y$ y una pequeña cantidad forma óxido de Te.

Otro resultado fue a partir del uso de un blanco híbrido de polvo de ZnO embebido en una matriz de etil 2-cianoacrilato (ECA, $C_5H_5NO_2$). Con el uso del blanco híbrido de ZnO+ECA^(16,17) se aprovecha la descomposición de la matriz orgánica de manera que el N que contiene reacciona con las especies de ZnO y los átomos de Zn y O producto de la ablación láser. Estructuralmente se encontró que las películas poseen solo la fase simple hexagonal de la wurtzita típica del ZnO con orientación preferencial (002). El espectro de alta resolución de XPS de la región de Zn Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ reveló la presencia del enlace Zn-N (figura 2A). La presencia de oxinitruro de Zn, $ZnO_{1-x}N_x$, se comprobó también por el hombro que muestra el perfil de absorción que indica un compuesto con energía del gap de $E_g \sim 2,35$ eV (figura 2B). Las resistividades medidas fueron altas, superiores a $10^2 \Omega\text{cm}$. La formación de oxinitruro de Zn permite formar localmente heteroestructuras tipo II con el ZnO como se ilustra en la figura insertada en la figura 2B y que son útiles en fotovoltaica y en sensores.

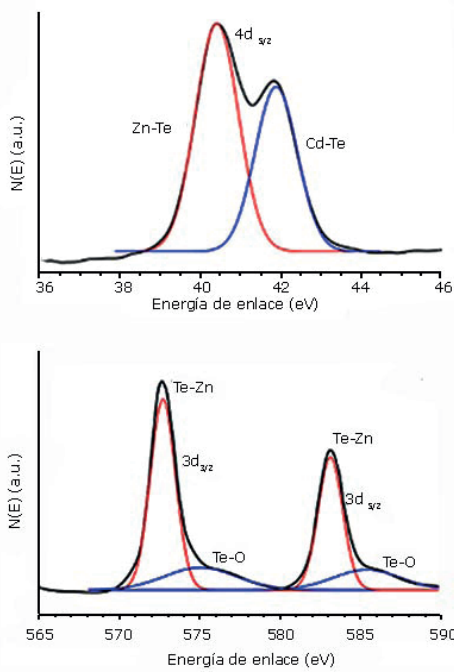


Fig. 1. Espectros de energía de los picos Te $4d_{5/2}$ (A) y Te 3d (B) de una película de ZnO dopada con CdTe.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Películas de ZnO:Al

Inclinando el sustrato (18)

Variando únicamente la inclinación del sustrato es posible obtener películas con morfología de nanocolumnas inclinadas (figura 3A) acorde a la inclinación del sustrato respecto al flujo del material. Mediante un ajuste lineal (figura 3B) se encontró la relación entre el ángulo de inclinación del sustrato θ y el ángulo de inclinación de las nanocolumnas β que es $\beta_f = (0,18 \pm 0,02) \cdot \theta$. Para las películas crecidas con inclinación del sustrato las nanocolumnas mantuvieron un diámetro uniforme de aproximadamente de 20 nm a 25 nm. La figura 3C muestra una película crecida en que la inclinación de las nanocolumnas varía desde $14,7^\circ$ hasta 0° .

Los difractogramas de rayos x indican que todos los picos corresponden a la estructura hexagonal de la wurzita del ZnO con fase simple hexagonal. El tamaño de cristalita calculado con la fórmula de Scherrer da un diámetro $D_{XRD} = (25 \pm 1)$ nm que coincide con el ancho de las nanocolumnas observado de la sección transversal de imágenes de SEM. Esto sugiere que las nanocolumnas en estas películas están formadas por cristalitas de aproximadamente 25 nm apiladas una sobre otra.

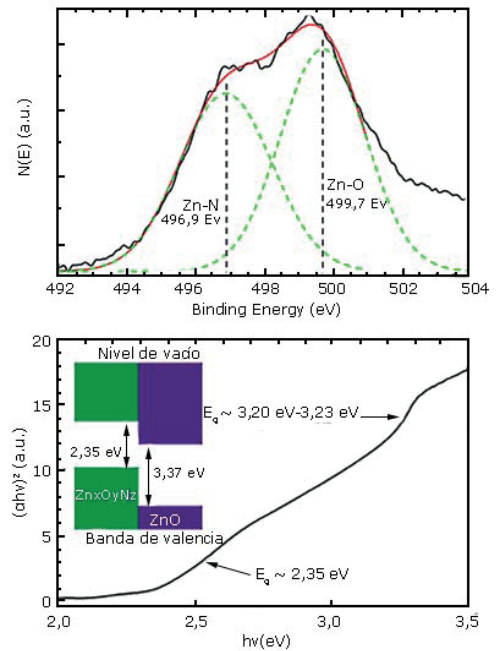


Fig. 2. Espectro de alta resolución de XPS de la región de Zn Auger $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ de la película obtenida con blanco híbrido(A). Ploteo de T_{auc} de $(\alpha h\nu)^2$ calculado del espectro de transmisión óptica (B). La figura insertada muestra el alineamiento de bandas de una heteroestructura tipo II de $Zn_xO_yN_z$ -ZnO (C).

Los espectros de transmisión de las películas muestran efectos de interferencia óptica en la región de altas longitudes de onda (figura insertada en figura 4A). Mediante un ploteo de T_{auc} dado por graficar $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (figura 4A) se obtuvo la energía de la banda prohibida E_g que se observa que disminuye con el aumento de la inclinación de las nanocolumnas. Utilizando un procedimiento reportado previamente ⁽¹⁸⁾ es posible obtener espectros de transmisión "limpios" T_f , o sea, sin el efecto de la interferencia óptica. El procesamiento de todos los espectros de transmisión de películas con diferentes inclinaciones del sustrato y en consecuencia de las nanocolumnas indica que el índice de refracción efectivo n_{eff} varía con el incremento de la inclinación de las columnas (figura 4B). La variación n_{eff} a $\lambda = 700$ nm entre las películas crecidas con sustrato no inclinado ($n_{eff} \approx 1,78$ at $\beta_f \approx 0^\circ$) y sustrato con máxima inclinación ($n_{eff} \approx 1,49$ at $\beta_f \approx 12-13^\circ$) llega a ser de 16 %. Tomando el valor n_{eff} a $\lambda=700$ nm se obtiene un comportamiento monótono (figura 4C) que se describe con la expresión de ajuste:

$$n_f = (1.78 \pm 0.03) - (0.022 \pm 0.004) \cdot \beta_f \quad (1)$$

El hecho de que no se apreciaron cambios en las tensiones con la inclinación de las columnas sugiere que los

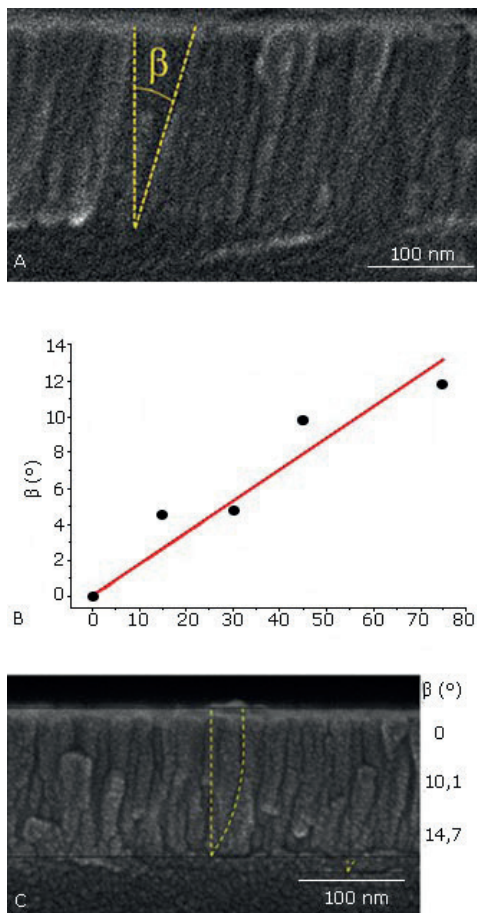


Fig. 3. Imagen de SEM de la sección transversal de una película de ZnO:Al crecida con inclinación del sustrato de 75° e inclinación de las nanocolumnas de $\beta \approx 13,5^\circ$ (A). Dependencia del ángulo de inclinación de las nanocolumnas β de la inclinación del sustrato θ (B). Película con inclinación variable de las nanocolumnas (C).

cambios en el índice de refracción efectivo pueden estar relacionados con la incidencia de la luz. Considerando que las columnas poseen buena organización estructural por la disposición de las cristalitas superpuestas, el principal desorden y fuente de dispersión óptica se encuentra en la frontera lateral de las nanocolumnas. Para nanocolumnas poco inclinadas la proyección de la superficie lateral de la columna sería un anillo fino (figura 5A). Así la luz se transmite por el interior de la columna sin dispersión significativa y su influencia sobre el coeficiente de absorción efectiva es mínima. Según las nanocolumnas se inclinan, la proyección de la nanocolumna inclinada da un elipsoide (figura 5B), lo que sugiere una mayor interacción de la luz con la frontera desordenada de la nanocolumna, la dispersión aumenta y n_{eff} disminuye. Así, es posible asociar mayor inclinación de las nanocolumnas con mayor dispersión óptica y viceversa.

Si se combina una variación gradual de n_{eff} con un espesor óptico de cada capa es posible crear una estructura multicapa que maximice el efecto antirreflejante para una parte del espectro electromagnético. Una estructura semejante a la mostrada en figura 3C en que la inclinación de las nanocolumnas varía desde 14,7° hasta 0°, puede disminuir la reflexión hasta en un 0,7 % en una interfaz AZO/vidrio.

Rotando el sustrato ⁽⁷⁾

Como parte de la profundización en el estudio de la técnica OAD se realizó el análisis de películas bajo el efecto de la rotación del sustrato. La rotación del sustrato ocasiona que el efecto de sombreado rote acimutalmente, por lo que no se forman nanocolumnas inclinadas, sino verticales respecto al sustrato. De los resultados morfológicos se puede afirmar que la velocidad de rotación tiene un rol significativo en la formación y distribución de nanogranos bien definidos y distribuidos sobre la superficie de la película que se presenta más homogénea.

Inclinación con rotación del sustrato ⁽¹⁹⁾

En el crecimiento de las películas de ZnO:Al por la técnica de *rf-sputtering* con OAD se combinó la inclinación del sustrato con la rotación. Un grupo de películas no se rotaron, pero se varió su inclinación desde 0° a 80°. En otro grupo de películas se fijó su inclinación a 80° y se varió su velocidad de rotación hasta 10 rpm. El grupo de películas que no fueron rotadas mostraron comportamiento similar al mostrado previamente en sustratos solo inclinados. De las imágenes laterales de SEM se pudo estimar que el diámetro de las nanocolumnas para todas las películas que las poseen es de $D_{\text{nc}} = (36 \pm 4)$ nm.

Al introducir la rotación del sustrato se observa que el índice de refracción efectivo disminuye a la menor velocidad de rotación usada ($\omega=0.6$) con respecto a la no rotada, para luego aumentar monótonamente para hasta 20 % a $\lambda=700$ nm y el ancho del gap de energía hasta en 3 %, además de variar la resistividad.

Los resultados de esta parte del trabajo pueden extenderse a otros materiales y técnicas ⁽²⁰⁻²²⁾.

Elucidación de comportamientos de la resistividad ^(23,24)

Uno de los problemas que se encontraron en los estudios fue el comportamiento de las propiedades eléctricas en películas ZnO crecidas por la técnica de PLD variando la presión parcial de oxígeno p_{O_2} . Se encontró que en estas películas la resistividad disminuye con el aumento de la presión parcial de O, lo que constituye un comportamiento contrario al esperado. Los defectos nativos del ZnO pueden ser agrupados en donores como Zn intersticial di- y monoionizados y neutrales,

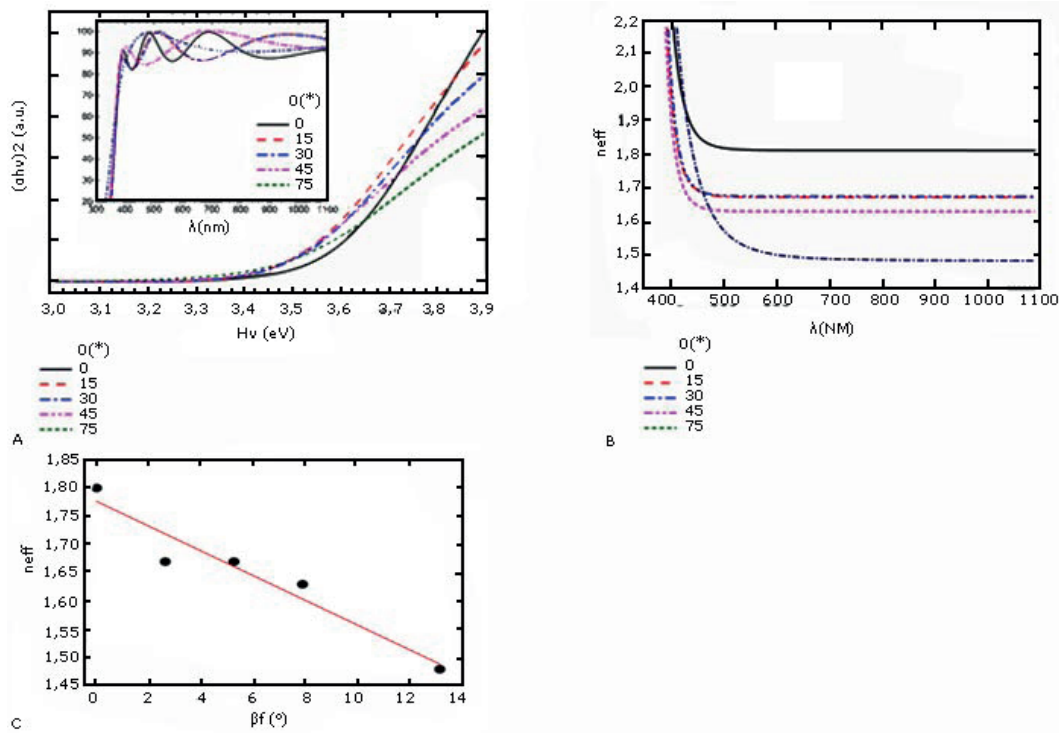


Fig. 4. Ploteo de Tauc de películas delgadas de ZnO:Al crecidas a diferentes ángulos de inclinación. La figura insertada muestra los espectros de transmisión óptica T de las películas delgadas de AZO depositada a diferentes ángulos de inclinación del sustrato (A). Comportamiento de n_{eff} como función de λ para diferentes inclinaciones del sustrato (B). Dependencia de n_{eff} a $\lambda=700$ nm de la inclinación de las nanocolumnas (C).

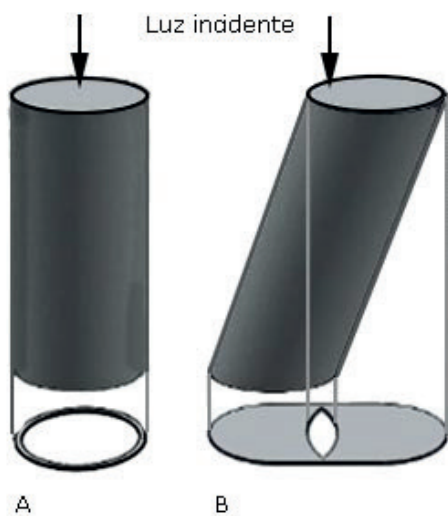


Fig. 5. Esquema del área desordenada (región sombreada en la proyección) que la luz atraviesa en nanocolumnas verticales (A) e inclinadas (B) a incidencia normal.

vacancias de O di- y monoionizadas y neutras y átomos de Zn antisitios y aceptores como vacancias de Zn di- y monoionizadas y neutras y átomos de Zn antisitios. El análisis de los defectos donores y el comportamiento de la red induce a considerar que el O intersticial que además estimula la formación de enlaces O-O, que se sitúa sobre el eje c y predomina

sobre la formación de O_{Zn} y V_{Zn} . El análisis detallado de las mediciones realizadas sobre las películas permitió vincular tal comportamiento con las tensiones residuales y la influencia significativa de defectos no siempre considerados como las configuraciones intersticiales de O y Zn.

Conclusiones

Se ha desarrollado la deposición por la técnica de láser pulsado (PLD) de películas de ZnO dopadas con Cd y Te y con N a partir de blancos compuestos inorgánico e híbrido. Se obtuvieron películas con características de alta resistividad por pasivación de los defectos y la formación de compuestos de ZnO del tipo $Cd_xZn_{1-x}O_{1-y}Te_y$ y $Zn_xO_yN_z$.

Se desarrolló un estudio que permite realizar ingeniería de dispersión óptica a partir de modificaciones morfológicas de las películas usando una técnica de alta energía de depósito combinada con otra en que se varía la posición del sustrato. La variación de la inclinación respecto al flujo de material y de la velocidad del sustrato permitió variar el índice de refracción efectivo hasta un 20 % y la energía del gap de las bandas hasta un 3 %. Se implementó un nuevo procedimiento que permite determinar el índice de refracción efectivo a partir del ajuste de las colas de las bandas cuando los espectros de transmisión presentan efectos de interferencia óptica.

Se esclareció que las causas del comportamiento de las propiedades eléctricas de películas de ZnO crecidas con presión parcial variable de oxígeno están relacionadas con la influencia significativa de defectos no siempre considerados como las configuraciones intersticiales de O y Zn y las tensiones residuales asociadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen especialmente la colaboración en este trabajo de la Dra. Milenis Acosta Días de la Universidad Autónoma de Yucatán (UADY), Mérida, Yucatán, México y al Ing. Eduardo Denis Alcocer del Instituto Tecnológico de Mérida, Yucatán, México. También se agradece la colaboración de Aménosis José Ramón López Arreguín, José Méndez Gamboa, Rubén Arturo Medina Esquivel, Ignacio Perez Quintana y César Acosta. Se agradece a la Universidad Autónoma de Yucatán (UADY), Mérida, Yucatán, México y al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Texas en Dallas, Texas, EE. UU. por el uso eventual de sus instalaciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morkoç H, Özgür Ü, Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009.
2. Iribarren A, Fernández P, Piqueras J. Cathodoluminescence characterization of ZnO:Te microstructures obtained with ZnTe and TeO₂ doping precursors. *Superlattice Microst.* 2008;43:600-04.
3. Feng ZC (Ed.) *Devices and Nano-Engineering.* Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group; 2013.
4. Ali N, Hussain A, Ahmed R, Wang MK, Zhao C, Haq BU and Fu YQ. Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016;59:726-37.
5. Porter HL, Muth JF, Narayan J, Foreman JV, Everitt HO. Photoluminescence study of ZnO films codoped with nitrogen and tellurium. *J. Appl. Phys.* 2006;100:123102 (4pp).
6. Chang SY, Hsiao YC, Huang YC. Preparation and mechanical properties of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films. *Surf. Coat. Tech.* 2008;202:5416-20.
7. Martín-Tovar EA, Daza LG, López-Arreguín AJR, Iribarren A, Castro Rodríguez R. Effect of substrate rotation speed on structure and properties of Al-doped ZnO thin films prepared by rf-sputtering. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2017;27:2055-62.
8. Sai H, Matsui T, Saito K, Kondo M and Yoshida I. Photocurrent enhancement in thin-film silicon solar cells by combination of anti-reflective sub-wavelength structures and light-trapping textures. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2015;11:1572-80.
9. Bruynooghe S, Tordova D, Sunderman M, Koch T and Schulz U. Antireflection coatings combining interference multilayers and nanoporous MgF₂ top layer prepared by glancing angle deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2015;267:40-44.
10. Barranco A, Borrás A, González Elípe AR and Palmero A. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: from fundamentals to devices. *Prog. Mater. Sci.* 2016;76:59-153
11. Jiang JI, Wang Q, Huang H, Wang Yb, Zhang X. Microstructure and property changes induced by substrate rotation in titanium/silicon dual-doped a-C:H films deposited by mid-frequency magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 2014;240:419-24.
12. Siyanaki FH, Dizaji HR, Ehsani MH, Khorramabadi S. The effect of substrate rotation rate on physical properties of cadmium telluride films prepared by a glancing angle deposition method. *Thin Solid Films* 2015;577:128-33.
13. Martín-Tovar EA, Castro-Rodríguez R, Iribarren A. Isoelectronic CdTe-doped ZnO thin films grown by PLD. *Mater. Lett.* 2015;139:352-4.
14. Chan y Díaz E, Pech-Rodríguez V, Duarte-Moller A, Orrantia Borunda E, Castro-Rodríguez R, Pérez Quintana I and Iribarren A. Electrical, structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Int. J. Phys. Sci.* 2011;6:4382-87.
15. Camacho JM, Castro Rodríguez R, Iribarren A, Chan y Díaz E, Duarte Moller A, and Sánchez Santiago P. Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films grown by radio frequency (rf) sputtering in oxygen atmosphere. *Int. J. Phys. Sci.* 2011;6:6660-63.
16. Martín Tovar EA, Chan y Díaz E, Acosta M, Castro Rodríguez R, Iribarren A. N-doped ZnO films grown from hybrid target by the pulsed laser deposition technique. *Appl. Phys. A* 2016;122:1-7.
17. Martín-Tovar EA, Castro Rodríguez R, Daza LG, Méndez Gamboa J, Medina-Esquivel R, Perez Quintana I and Iribarren A. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by laser ablation using target of ZnO powder mixture with glue. *Bull. Mater. Sci.* 2017;40:467-71.
18. Martín Tovar EA, Denis-Alcocer E, Chan y Díaz E, Castro Rodríguez R, Iribarren A. Tuning of refractive index in Al-doped ZnO films by rf-sputtering using oblique angle deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016;49:295302.
19. Daza Casiano LG, Castro Rodríguez R, Iribarren A. AZO nanocolumns grown by GLAD: adjustment of optical and structural properties. *Mater. Res. Express* 2019;6:1050b9.
20. Daza LG, Castro-Rodríguez R, Cirerol Carrillo M, Martín Tovar EA, Méndez Gamboa J, Medina-Esquivel R, Perez-Quintana I and Iribarren A. Nanocolumnar CdS thin films grown by Glancing Angle Deposition from a Sublimate Vapor Effusion source. *J. Appl. Res. Technol.* 2017;15:271-7.
21. Daza LG, Acosta M, Castro Rodríguez R, and Iribarren A. Tuning optical properties of ITO films grown by rf sputtering: effects of oblique angle deposition and thermal annealing. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2019;29:2566-76.
22. Daza LG, Canché-Caballero V, Chan y Díaz E, Castro Rodríguez R, Iribarren A. Tuning optical properties of CdTe films with nanocolumnar morphology grown using OAD for improving light absorption in thin-film solar cells. *Superlattice. Microst.* 2017;111:1126-36.
23. Chan y Díaz E, Acosta M, Castro Rodríguez R, Iribarren A, The role of interstitial oxygen on the structural and electrical properties of ZnO film grown by the pulsed laser deposition technique. *J. Optoelectron. Adv. M.* 2017;19:506-10.
24. Chan y Díaz E, Castro Rodríguez R, Perez Quintana I, Acosta M, Méndez Gamboa J, Medina Esquivel RA, Acosta C, Iribarren

A. Correlation of residual stress variations to electrical properties changes in ZnO thin films. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2017;28:14685-8.

Recibido: 11/06/2021
Aprobado: 25/10/2021

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Contribuciones de los autores

- Conceptualización: Augusto Andrés Iribarren Alfonso, Román Ernesto Castro Rodríguez
- Curación de datos: Augusto Andrés Iribarren Alfonso, Enrique Adrián Martín Tovar, Enrique Chan y Díaz, Luis Germán Daza Casiano.
- Análisis formal: Augusto Andrés Iribarren Alfonso, Román Ernesto Castro Rodríguez
- Adquisición de fondos: Román Ernesto Castro Rodríguez
- Investigación: Augusto Andrés Iribarren Alfonso, Castro Román Ernesto Castro Rodríguez, Enrique Adrián Martín Tovar, Enrique Chan y Díaz, Luis Germán Daza Casiano
- Metodología: Augusto Andrés Iribarren Alfonso, Román Ernesto Castro Rodríguez

- Administración del proyecto: Román Ernesto Castro Rodríguez
- Recursos: Román Ernesto Castro Rodríguez
- Software: Augusto Andrés Iribarren Alfonso
- Supervisión: Augusto Andrés Iribarren Alfonso, Román Ernesto Castro Rodríguez Validación: Augusto Andrés Iribarren Alfonso
- Visualización: Augusto Andrés Iribarren Alfonso
- Redacción-borrador original: Augusto Andrés Iribarren Alfonso
- Redacción-revisión y edición: Augusto Andrés Iribarren Alfonso

Financiación

El presente trabajo ha recibido apoyo parcial del Proyecto CONACYT 178748, México y ha estado bajo un proyecto Nacional de Ciencias Básicas PNCB-51-UH-15 (23/2014), Cuba. Uno de los autores (A. Iribarren) agradece a CONACYT México por el financiamiento de una estancia sabática.

Cómo citar este artículo

Iribarren Alfonso AA, Castro Rodríguez RE, Martín Tovar EA, Chan y Díaz E *et al.* Aportes en la obtención y estudio de películas delgadas de ZnO para su uso prospectivo en la optoelectrónica y la fotovoltaica. Anales de la Academia de Ciencias de Cuba [internet] 2022[citado en día, mes y año];12(1): e1098. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1098>

