



Influencia del dopaje con Ce en las propiedades estructurales y optoelectrónicas de películas delgadas de ZnO

MANUEL GARCÍA MÉNDEZ*, ÁLVARO BEDOYA CALLE*, RICARDO RANGEL SEGURA**, VÍCTOR COELLO***

El óxido de zinc (ZnO) es un óxido transparente conductor (TCO) cuyas propiedades únicas hacen posible su uso como película delgada en diversas aplicaciones tecnológicas.¹⁻⁶ El ZnO tiene una estructura hexagonal tipo wúrzita ($a_0 = 3.24$ Å, $c_0 = 5.20$ Å), un ancho prohibido directo, E_g , relativamente grande, de ~ 3.3 eV, por lo que es transparente en la región desde UV-Visible-Cercano IR y una energía excitónica grande, de 60 meV, que resultaría en una alta eficiencia en emisión de luz.^{1,7,8} El ZnO ha ganado un amplio interés en el ámbito científico y comercial como TCO alternativo al óxido de indio dopado con estaño (ITO).⁹ Entre sus ventajas se cuenta la posibilidad de modelado fino en sus propiedades, bajo costo, abundancia en la Tierra y compatibilidad con procesos de integración a gran escala (circuitos ULSI).^{5,10} Para fabricar ZnO en película delgada se han empleado varias técnicas, entre otras se pueden mencionar el depósito por láser pulsado,³ erosión iónica reactiva DC,^{4,5} depósito por capas atómicas,⁶ evaporación por cañón de electrones,¹¹ rocío pirolítico¹³ y erosión iónica reactiva RF¹⁴.

De las técnicas citadas, la erosión iónica reactiva asistida por radiofrecuencia (RF) es un procedimiento muy atractivo para fabricar películas delgadas de ZnO. Controlando parámetros de depósito (potencia de la fuente RF, presión de trabajo, flujo de gases) es posible obtener películas homogéneas, de espesor y texturizado homogéneo sobre áreas grandes de sustrato y con buena reproducibilidad, de propiedades compatibles a las requeridas para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.^{8,14} Además, dopar al ZnO con una selección de elementos es un procedimiento que puede provocar modificaciones favorables en las propiedades estructurales y optoelectrónicas en las películas delgadas de ZnO.¹⁶⁻¹⁸

De los elementos disponibles para dopaje, el cerio (Ce) ha cobrado un interés especial, ya que las películas de ZnO dopadas con este elemento poseen propiedades óptimas para aplicaciones en dispositivos fluorescentes o electroluminis-

centes.^{19,20} En películas delgadas, el dopaje con Ce las vuelve emisoras de luz en la región UV o visible del espectro.^{21,22} En el caso de películas de ZnO dopadas con Ce, se ha reportado que cuando se excitan con luz UV, éstas emiten en el violeta, azul, verde y amarillo, dependiendo del porcentaje de dopado y calidad cristalina.^{16-18,21,22}

Dada la importancia y potenciales aplicaciones del ZnO como película delgada, es necesario contribuir con información precisa que permita incrementar el control sobre la sintonización de sus propiedades optoelectrónicas, en función de las condiciones experimentales de depósito, temperatura y dopaje.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos al fabricar y caracterizar películas delgadas de ZnO, sin dopar y dopadas con Ce (ZnO:Ce). Posterior al depósito, las películas se tratan térmicamente en una atmósfera de oxígeno con el objetivo de minimizar la presencia de defectos estructurales y vacancias de oxígeno, así como para mejorar calidad cristalina y orientación preferencial. Para su caracterización se emplearon las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis, fotoluminiscencia y espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS). Se discuten los efectos que tiene la adición de Ce sobre las propiedades estructurales y optoelectrónicas del ZnO.

EXPERIMENTAL

Equipo experimental

Las películas de ZnO y de ZnO:Ce se fabricaron por erosión iónica reactiva asistida por RF. Se utilizaron dos blancos: uno

* Universidad Autónoma de Nuevo León.

** Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

*** Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Unidad Monterrey.

Contacto: mgarciamendez@cfm.uanl.mx

de Zn (99.99% pureza atómica) y otro de aleación $Zn_{0.95}Ce_0.05$ (99.99% pureza atómica) para obtener ZnO y ZnO:Ce, respectivamente. Un blanco a la vez se colocó en el magnetrón y se utilizaron sustratos de vidrio. Tanto los blancos como los sustratos se sometieron a limpieza en un baño ultrasónico con acetona previo al depósito.

Colocado el blanco, se hizo vacío en la cámara de depósito hasta llegar a una presión base de 4.0×10^{-5} Torr. Después se introdujo argón a una presión de trabajo de 20 mTorr. Entonces se aplicó una potencia de 30 Watts con la fuente RF y se generó el plasma. Con un obturador colocado entre el magnetrón (blanco) y el sustrato se realizó limpieza del blanco por erosión de Ar^+ durante cinco minutos. Posterior a la limpieza se introdujo el oxígeno con el que la presión de trabajo se elevó a ~ 22 mTorr. La entrada de gases se controló con flujómetros máscicos electrónicos, a 20 sccm (cm^3/min) y 1 sccm para argón y oxígeno (ambos de 99.99% pureza atómica), respectivamente. Establecido el flujo de gases, se retiró el obturador y tuvo lugar el proceso de depósito durante 30 minutos. La distancia blanco sustrato fue de 5 cm. La tasa de depósito se registró en tiempo real con un monitor de celda de cuarzo. Se prepararon dos muestras: una de ZnO pura y otra dopada. Posterior al depósito las muestras se trataron térmicamente a 100, 200 y 300°C en una atmósfera mixta de $Ar:O_2$ (90%:10%), a 22 mTorr.

Caracterización

Se utilizó un equipo de difracción de rayos X modelo Rigaku Miniflex II, radiación de $Cu-K\alpha$. Para las mediciones ópticas se utilizó un equipo UV-visible modelo Thermo-Scientific Evolution 600, en un rango de 300 a 900 nm. Los espectros de luminiscencia se obtuvieron con un espectrofluorómetro modelo FluoroMax-4, Jobin Yvon-SPEX de lámpara de Xe en el rango espectral de 350 a 700 nm. Para las mediciones de XPS se empleó un equipo Thermo Scientific K-Alpha de ánodo de Al K α (1486.6 eV), equipado con un cañón de iones de Ar^+ (3 KeV) para limpieza de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se incluye el difractograma de las películas a 300°C. Se observa que ambas presentan un crecimiento de tipo policristalino. Indexando las reflexiones, para ambas muestras se encuentra que corresponden a una estructura hexagonal tipo würtzita, en concordancia con el estándar en polvos de la base de datos ICDD #36-1451 ($a_0=3.24 \text{ \AA}$,

$c_0=5.20 \text{ \AA}$). Para la muestra de ZnO, se observa que la reflexión (002) es la más intensa, lo cual indica un crecimiento preferencial en la dirección c_0 [0002], perpendicular al sustrato. La orientación (002) tiende a ser la más prominente en películas de ZnO, ya que este plano posee la menor energía superficial debido a su empaquetamiento hexagonal compacto.^{8,11,23} De igual forma, es posible obtener un crecimiento en la dirección c_0 si el sustrato se coloca en una posición adecuada con respecto al blanco.²³ Para la muestra de ZnO:Ce, se observa que la reflexión (100) es la más intensa, lo cual indica un crecimiento preferencial en la dirección a_0 , con la dirección [0002] paralela al sustrato.

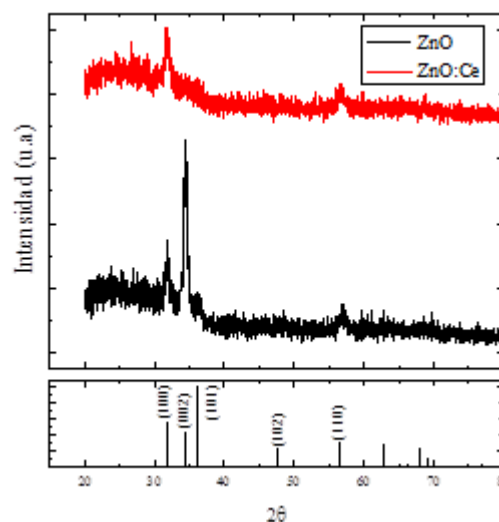


Fig. 1. Patrón de difracción de rayos X para las muestras a 300°C. El plano (002) es el de máximo empaquetamiento y posee la menor energía superficial.

Combinando la fórmula de Bragg, $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, con la fórmula para la distancia entre planos para una red hexagonal:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

se elaboró un procedimiento de análisis de correlación múltiple por mínimos cuadrados, con el fin de obtener los parámetros de red de las muestras. En el procedimiento se colocaron valores iniciales de a_0 and c_0 (tomados del estándar ICDD) y se introdujeron valores fijos 2θ de las reflexiones (hkl), extraídos de los difractogramas. Además, se determinó el tamaño de grano, L , utilizando la fórmula de Scherrer. En la muestra de ZnO se utilizó el FWHM de la reflexión (002); en la de ZnO:Ce, el FWHM de la reflexión (100). Los resultados

obtenidos para las muestras a 300°C se presentan en la tabla I.

Tabla I. Parámetros estructurales de las películas a 300C (parámetros de red del estándar #36-1451: $a_0=3.24 \text{ \AA}$, $c_0=5.20 \text{ \AA}$).

	2θ (hkl)	Γ (°)	L (nm)	a_0 (Å)	c_0 (Å)
ZnO	34.4 (002)	0.48	17.8	3.25	5.2
ZnO:Ce	31.6 (100)	0.60	14.2	3.24	5.2

De los datos de la tabla, se observa que los valores de las constantes de red para ambas muestras son muy similares a los del estándar (que por ser polvo, están libres de esfuerzos). Esto indica que las películas no presentan efectos importantes de esfuerzos internos (tensión o compresión en la película), que inducirían un cambio importante en los parámetros de red. En cuanto al tamaño de grano, éste es mayor para la muestra de ZnO, lo cual se puede explicar por las diferencias en el tipo de crecimiento. Ya que la muestra de ZnO creció en la dirección de menor energía, se espera también que se favorezca un tamaño de grano mayor.

Las diferencias en el tipo de crecimiento de la muestra pura respecto a la dopada concuerdan con los reportes en la bibliografía.¹⁶ Para películas de ZnO dopadas con Ce, Sofiani *et al.*²¹ reportan que cuando la concentración de Ce varía de 0.8 a 12.3%, es a 2% cuando la calidad de las películas se comienza a degradar por presencia de defectos inducidos por el Ce^{3+} . De esta manera, existe una concentración de Ce de entre 1.5 y 2% que induce un crecimiento de la película de ZnO cerca de las condiciones de equilibrio para no distorsionar la coordinación tetraedral y estabilizar un crecimiento en la dirección a_0 . El mecanismo consiste en la sustitución de iones de Zn^{2+} por iones de Ce^{3+} para no inducir efectos de tensión o compresión en la película.^{16,21} En nuestro caso, el contenido de Ce fue el adecuado para estabilizar el crecimiento (100) de la película.

En la figura 2 se muestran los espectros de transmitancia de las películas a 300°C. Las respectivas curvas Tauc se incluyen en el recuadro.

En el borde de absorción, el coeficiente de absorción α se obtiene de la relación

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{100}{T(h\nu)} \right] \quad (1),$$

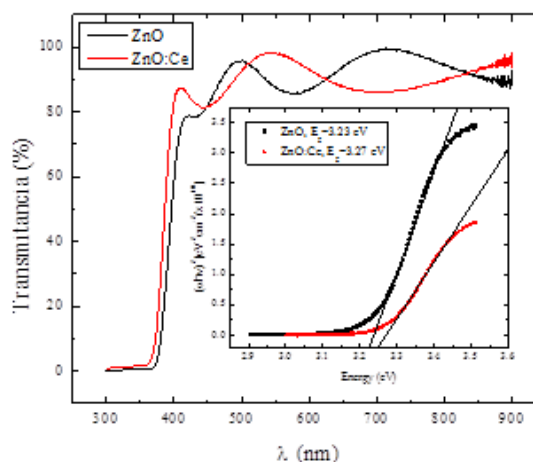


Fig. 2. Espectros de transmitancia para las muestras a 300 °C. Recuadro: curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

donde T es la transmitancia y d es el espesor óptico. El espesor óptico se obtiene del índice de refracción n . A su vez, n (n vs. λ) se extrae de las curvas de transmitancia (T vs. λ), utilizando el método de la envolvente.^{26,27}

Para un semiconductor con ancho prohibido directo E_g , se obtiene de la relación de Tauc,

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2),$$

donde A es el parámetro de borde. El ancho óptico se obtiene extrapolando la región lineal de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, donde $(\alpha h\nu)^2=0$.^{2,4,11} En la figura 2 se observa que las películas presentan una alta transmitancia, en promedio de 90%, en la región transparente (~400-750 nm). En la región de absorción se observa que el borde se recorre hacia una λ menor para la película de ZnO:Ce (o equivalente a un desplazamiento a mayor energía de E_g , denominado ensanchamiento). En esta muestra también se presenta una protuberancia en la región de ~300-360 nm que se puede atribuir a interacciones excitónicas inducidas por los electrones extra que el Ce le añade a la matriz de ZnO.^{13,22} De las curvas Tauc se obtiene un ancho óptico de $E_g=3.23 \text{ eV}$ ($d=300 \text{ nm}$) y $E_g=3.27 \text{ eV}$ ($d=340 \text{ nm}$) para la muestra pura y dopada, respectivamente. Para películas de ZnO depositadas por RF, se han reportado valores de ancho óptico en el rango de $E_g=3.23\text{-}3.26 \text{ eV}$.^{8,14,23,24}

Adicionalmente, en estudios ópticos se ha reportado que el borde de absorción de películas dopadas se recorre al azul, acompañado de manera simultánea con un ensanchamiento de E_g hacia un valor mayor en energía. Este comportamiento se atribuye al efecto Burstein-Moss, mecanismo en el cual el

nivel de Fermi se recorre hacia arriba (en energía) por el llenado de electrones en la banda de conducción.^{1,17,22} Cuando los átomos de Ce se incorporan a la matriz de ZnO, ambos iones (Ce^{3+} , Ce^{4+}), ya sea que se posicionen de manera sustitucional o intersticial, incrementan la concentración de portadores en la red. Una vez que esto ocurre, los niveles más bajos de conducción (CB) se llenan de manera parcial, esto es, el nivel más bajo del CB se bloquea. Derivado de esto, se induce el ensanchamiento del E_g , en el que hay un incremento de la separación energética entre el máximo del nivel de valencia (VB) y el nivel mínimo (sin llenar) del CB.

En la figura 3 se incluye el espectro XPS de alta resolución de la ventana de Ce3d.

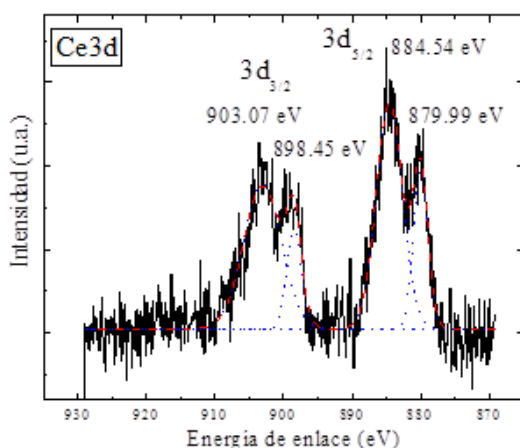


Fig. 3. Espectro XPS de alta resolución para la ventana de Ce3d, correspondiente a la muestra ZnO:Ce a 300°C.

El espectro se deconvolucionó en cuatro componentes. Los picos en 884.54 eV y 903.07 eV corresponden a los subniveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, respectivamente. Estas transiciones se atribuyen a los iones de Ce^{3+} en la red de ZnO. Los picos en 879.99 eV y 898.45 eV corresponden a los subniveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$. Estas transiciones se atribuyen a los iones de Ce^{4+} dentro de la red de ZnO.^{20,22,28} Por lo tanto, iones de Ce^{3+} and Ce^{4+} coexisten en la muestra dopada. De la transición $\text{Ce}3d_{5/2}$ se obtiene que los iones de Ce^{3+} y Ce^{4+} están en un porcentaje atómico de ~ 71.8 y $\sim 28.1\%$, respectivamente. Realizando cálculos de concentración elemental, se encontró una proporción estequiométrica de la muestra sin dopar de $\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{0.49}$ y de $\text{Zn}_{0.45}\text{O}_{0.46}:\text{Ce}_{0.078}$ para la muestra dopada.

En las figuras 4 y 5 se presentan los espectros PL para ZnO y ZnO:Ce, respectivamente. Se incluye un esquema del espectro para una mejor visualización de las señales de emisión.

En la figura 4 se observa una señal intensa en 382 nm. Esta emisión en el UV es característica del ZnO tipo würtzita y se atribuye a la generación de excitones (pares electrones-hueco).^{22,30} Otras emisiones menos intensas se alcanzan a detectar en 467 y 561 nm y se originan de la no estequiometría del ZnO, causada por la presencia de defectos, como vacancias de oxígeno o zinc.^{22,31,32}

En la figura 5 se observa la emisión característica en UV en 397.3 nm. Respecto a la muestra sin dopar, esta señal presenta un corrimiento al rojo de ~ 15.3 nm. Además, aparece con menor intensidad y mayor ensanchamiento. Estas características están relacionadas con un mayor desorden cristalino debido a la inclusión de Ce en la red.^{22,28} Asimismo, se puede observar una señal ancha e intensa en 544.6 (GE) y otras más pequeñas en 428 nm y 467 nm. Para películas de ZnO dopadas con Ce, se reporta que la emisión en verde se origina por un proceso de recombinación electrón-hueco en

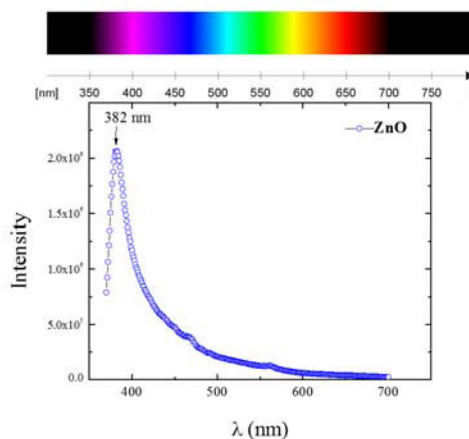


Fig. 4. Espectro PL correspondiente a la muestra de ZnO a 300°C.

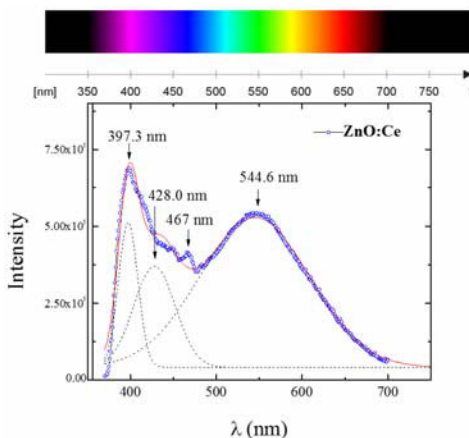


Fig. 5. Espectro PL correspondiente a la muestra de ZnO:Ce a 300°C.

sitios donde se encuentran defectos estructurales, como zinc intersticial. Los defectos estructurales actúan como niveles donadores.^{28,33,34} Adicionalmente, los picos en 428 nm y 467 nm están muy cercanos en valor a lo que reportan Luo *et al.*²² para películas de ZnO:Ce crecidas por erosión iónica DC. Ambas transiciones se generan por transiciones permitidas tipo dipolo del Ce³⁺. Electrónicamente se originan por excitación del estado 5d (²D), que se desdobra en los estados de energía ²F_{5/2} and ²F_{7/2}. Dado que en nuestra película de ZnO:Ce coexisten iones Ce³⁺ y Ce⁴⁺, por esta razón se tiene emisión en el verde y el azul.

CONCLUSIONES

Se estudiaron las propiedades estructurales y optoelectrónicas de películas de ZnO y ZnO:Ce depositadas por erosión iónica reactiva. Las películas se trataron térmicamente a 300°C en atmósfera de oxígeno. Ambas muestras cristalizaron en un estructura hexagonal tipo wüurzita. La película de ZnO creció preferencialmente en la dirección [0002] y la de ZnO:Ce presentó crecimiento preferencial en la dirección [10110]. Las películas presentaron una alta transparencia, ~90%, en la región visible del espectro (~400-750 nm). Se obtuvo un ancho óptico prohibido de E_g=3.23 eV y E_g=3.27 eV para la película pura y dopada, respectivamente. El borde de absorción de la muestra dopada se corrió al azul a consecuencia del efecto Burstein-Moss. En la muestra dopada coexisten iones Ce³⁺ y Ce⁴⁺ en una proporción atómica 70%:30%. Ambos tipos de iones inducen estados electrónicos que permiten la emisión en la región azul-verde del espectro. La muestra sin dopar presenta solamente emisión en el UV.

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades estructurales y optoelectrónicas de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y de óxido de zinc dopadas con cerio (ZnO:Ce), fabricadas con erosión iónica reactiva asistida por RF. Posterior a su depósito, las películas se sometieron a tratamiento térmico a 300°C en atmósfera de oxígeno. Ambas muestras cristalizaron en una estructura hexagonal tipo wüurzita. Ambas películas presentan una alta transparencia, 90% en promedio. Se obtuvieron valores de ancho óptico prohibido de E_g=3.23 eV y de E_g=3.27 eV para la muestra pura y dopada, respectivamente. La muestra dopada con Ce presenta un corrimiento al azul a consecuencia del efecto Burstein-Moss. Mediciones por XPS muestran la coexistencia de iones de Ce³⁺ y Ce⁴⁺ en una proporción

de ~70 y ~30%, respectivamente. Mediciones de PL detectan que los iones de Ce⁺ inducen nuevos estados electrónicos que generan emisiones en la región azul-verde del espectro.

Palabras clave: Películas delgadas, Óxido de zinc, Erosión iónica reactiva.

ABSTRACT

Structural and optoelectronic properties of ZnO and Ce-doped ZnO films deposited on glass substrates by RF reactive-magnetron sputtering, and later annealed at 300°C into an oxygen atmosphere, were studied using X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, XPS, and photoluminescence (PL) measurements. Under similar deposition conditions, both films crystallized in the hexagonal wüurzite lattice structure. The pure ZnO had c-axis preferential orientation whereas the Ce-doped had a-axis preferential orientation. The films display uniform textured surfaces with a columnar-like microstructure. UV-Vis spectra showed high transparency of ~90% on average for both films. A band gap of E_g=3.23 eV and E_g=3.27 eV for pure and Ce-doped film, respectively, was obtained. The doped film was shifted to the blue as a result of the Burstein-Moss effect. The XPS spectra show that Ce³⁺ and Ce⁴⁺ ions coexist in the ZnO matrix in a proportion of about ~ 70% and ~ 30%, respectively. The PL spectra show that both types of ions induce extra electron states that allow multi-emission peaks at the blue-green region.

Keywords: Zinc oxide films, RF sputtering, Optical properties, Electronic properties.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por Conacyt México, proyecto clave 168234 y por Paicyt-UANL, proyecto clave CE671-11.

REFERENCIAS

1. H. Dondapati, K. Santiago, A.K. Pradhan. "Influence of growth temperature on electrical, optical and plasmonic properties of aluminium: zinc oxide films grown by radio frequency", *Journal of Applied Physics* 114 (2013): 143506-1-6.
2. Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, M. Siadat. "Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications". *Optical Quantum Electronics* 46 (2014): 229-234.
3. E. Sachet, M.D. Losego, J. Guske, S. Franzen, J.P. Maria. "Mid-infrared surface plasmon resonance in zinc oxide semiconductor".

- Applied Physics Letters* 102 (2013): 051111-1-4.
4. M. Suchecka, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis. "ZnO transparent thin films for gas sensor applications". *Thin Solid Films* 515 (2006): 551-554.
 5. S. Logothetidis, A. Laskarakis, S. Kassavetis, S. Lousinian, C. Gravalidis, G. Kiriakidis. "Optical and structural properties of ZnO for transparent electronics". *Thin Solid Films* 516 (2008): 1345-1349.
 6. A. Frölich, M. Wegener. "Spectroscopic characterization of highly doped ZnO films grown by atomic layer deposition for three dimensional infrared materials". *Optical Materials Express* 1-5 (2011): 883-889.
 7. R.N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal. "ZnO films prepared by modified sol-gel technique". *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 49 (2011): 470-477.
 8. M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, I.A. Bakhtiari, M. Saleem. "Optical constants of vacuum annealed radio frequency (RF) magnetron sputtering". *Optics Communications* 285 (2012): 4405-4412.
 9. T. Minami. "Transparent conducting oxide semiconductor for transparent electrodes". *Semiconductor Science & Technology* 20 (2005): S35-S44.
 10. Y. Yang, X.W. Sun, B.J. Chen, C.X. Xu, T.P. Chen, C.Q. Sun, B.K. Tay, Z. Sun. "Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films". *Thin Solid Films* 510 (2006): 95-101.
 11. A. Mahmood, N. Ahmed, Q. Raza, T. M. Khan, M. Mehmood, M.M. Hassan, N. Mahmood. "Effect of thermal annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by the reactive e-beam evaporation technique". *Physica Scripta* 82 (2010) 065801 (8p).
 12. M.R. Khanlary, S. Isazadeh. "Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method". *Micro & Nano Letters* 6-9 (2011): 767-769.
 13. D.K. Madhup, D.P. Subedi, A. Huczko. "Influence of doping on optical properties of ZnO nanofilms". *Optoelectronic and Advanced Materials* 4-10 (2010): 1582-1586.
 14. S-S Lin, J-L Huang, D-F Lii. "The effects of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films". *Surface and Coatings Technology* 176 (2004): 173-181.
 15. J. Kim, M-C Kim, J. Yu, K. Park. "H₂/Ar and vacuum annealing effect of ZnO thin Films deposited by RF magnetron sputtering system". *Current Applied Physics* 10 (2010): S495-S498.
 16. Y. Morinaga, K. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito. "Effect of Ce doping on the growth of ZnO thin films". *Journal of Crystal Growth* 174 (1997): 691-695.
 17. Y. Kim, W. Lee, D.R. Jung, J. Kim, S. Nam, H. Kim. "Optical and electronic properties of post annealed ZnO:Al films". *Applied Physics Letters* 96 (2010): 171902-1,3.
 18. A.G. Joshi, S. Sahai, N. Gandhi, Y.G. Radha Krishna, D. Haranath. "Valence band and core-level analysis of highly luminescent ZnO nanocrystals for designing ultrafast optical sensors". *Applied Physics Letters* 96 (2010): 123102-1,3.
 19. Y. Yang, Y. Li, C. Wang, Ch. Zhu, Ch. Lv, X. Ma, D. Yang. "Rare-Earth Doped ZnO Films: A Material Platform to Realize Multicolor and Near-Infrared Electroluminescence". *Advanced Optical Materials* 2-3 (2014): 240-244.
 20. J. Yang, M. Gao, L. Yang, Y. Zhang, J. Lang, Dandan Wang. "Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods". *Applied Surface Science* 255 (2008): 2646-2650.
 21. Z. Sofiani, B. Derkowska, P. Dalasinski, M. Wojdyla, S. Dabos-Seigon, M. A. Lamrani, L. Dghoughi, W. Bala, M. Addou, B. Sahraoui. "Optical properties of ZnO and ZnO:Ce layers grown by spray pyrolysis". *Optics communications* 267 (2006): 433-439.
 22. Q. Luo, L.S. Wang, H.Z. Guo, K.Q. Lin, Y. Chen, G.H. Yue, D.L. Peng. "Blue luminescence from Ce-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering". *Applied Physics A* 108 (2012): 239-245.
 23. M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali. "Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films". *Thin Solid Films* 517 (2009): 1572-1576.
 24. B.L. Zhu, J. Wang, S.J. Zhu, J. Wu, R. Wu, D.W. Zeng, C.S. Xie. "Influence of hydrogen introduction on structure and properties of ZnO thin films during sputtering and post annealing". *Thin Solid Films* 519 (2011): 3809-3815.
 25. S. Youssef, P. Combette, J. Podlecki, R. Al Asmar, A. Foucaran. "Structural and optical characterization of ZnO thin films deposited by reactive RF magnetron sputtering". *Crystal Growth & Design* 9-2 (2009): 1088-1094.
 26. J.C. Manificier, J. Gasiot, and J. Fillard. "A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film". *J. Phys. E: Sci. Inst* 9 (1976): Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon". *J.Phys.E: Sci. Inst* 16 (1983): 1214-1222.
 27. J. Lang, Q. Han, J. Yang, Ch. Li, X. Li, L. Yang, Y. Zhang, M. Gao, D. Wang, J. Cao. "Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods". *Journal of Applied Physics* 107 (2010): 074302-1,4.
 28. A. Calzolari, M. B. Nardelli. "Dielectric properties and Raman spectra of ZnO from a first principles finite-differences/finite-fields approach". *Nature: Scientific Reports* 3-2999 (2013): 1-5.
 29. W.G. Han, S.G. Kang, T.W. Kim, D.W. Kim, W.J. Cho. "Effect of thermal annealing on the optical and electronic properties of ZnO thin films grown on p-Si substrates". *Applied Surface Science* 245 (2005): 384-390.
 30. D. Wang, N. Reynolds. "Photoluminescence of Zinc Oxide Nanowires: The Effect of Surface Band Bending". *ISRN Condensed Matter Physics* 2012 (2012): 1-6.
 31. W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li, J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 169 (1-4) (2000) 59-63.
 32. P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Solid State Commun.* 103 (1997) 459.
 33. D.M. Bagnall, Y.F. Chen, M.Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, T. Yao, *J. Cryst. Growth* 184-185 (1998) 605-609.

Recibido: 03/02/15

Aceptado: 31/08/15