



**Universidad del Bío-Bío
Facultad de Educación y Humanidades
Departamento de Ciencias de la Educación
Carrera de Pedagogía en Ciencias Naturales mención Biología o Física o Química**

Método Fotoquímico para la preparación de películas delgadas de ZnO y su potencial aplicación como fotoconductor

**Seminario para optar al título de Profesor de Ciencias Naturales mención
física**

**Alumno: Leonardo Muñoz Soto
Profesor guía: Dr. Gerardo Cabello G.**

Chillán, Marzo 2008

Son muchas las personas que han contribuido en este importante proceso, a las cuales quisiera dedicarles estas líneas en señal de agradecimiento.

En primer lugar agradecer a mi profesor guía Dr. Gerardo Cabello, por su apoyo y confianza que me sirvieron en el desarrollo de este trabajo, así también a mi profesor informante, y a todas las personas que de alguna forma contribuyeron en él.

A mi familia, a mis padres, a mis hermanas y a mis amigos por haber sido un pilar importante en este proceso, sin ellos y ellas esto no habría sido igual

Dedico este trabajo a mis padres, amigos y profesores que confiaron en mí.

Resumen

Mediante el método de deposición fotoquímica, se depositaron capas de un complejo metálico β -dicetonato de Zn sobre sustratos de Si (100). Para ello se utilizó la técnica de spin-coating, que consiste en la dispensión de soluciones del complejo, sobre el sustrato que se encuentra sobre un dispensador rotatorio que gira a 1500 rpm. Las que posteriormente fueron irradiadas bajo luz UV para generar la película del óxido metálico respectivo.

El objetivo de este trabajo es la deposición de múltiples capas de ZnO sobre sustratos de Si (100) y estudiar su comportamiento fotoeléctrico. Los depósitos obtenidos por esta metodología, fueron caracterizadas en su composición mediante técnicas superficiales de análisis, tales como espectroscopia Foto-electrónica de rayos x (XPS) y en su morfología por microscopía de fuerza atómica (AFM). Finalmente se estudiaron las propiedades fotoconductoras de las películas depositadas.

Índice

Resumen	03
I. Introducción	05
Fotoconductores	07
EL ZnO como material electrónico	08
Hipótesis	09
Objetivos	10
II Metodología	11
Deposición Fotoquímica de los óxidos metálicos	11
Caracterización de las películas fotodepositadas	11
Evaluación de las propiedades fotoconductoras	12
III. Análisis de los Resultados	13
Caracterización de los depósitos de ZnO	13
Análisis XPS	13
Observación morfológica de las películas fotodepositadas de ZnO	14
Evaluación de las propiedades fotoconductoras de las películas delgadas de ZnO	16
IV. Conclusión	20
V. Referencias	21

I. Introducción

En los últimos años ha despertado un gran interés desarrollar métodos de deposición de materiales nanoestructurados a bajas temperaturas, principalmente por que involucran un menor gasto energético en el proceso y por que los parámetros involucrados son de fácil manipulación y no requieren de medidas extremas.

En este sentido, la deposición de películas delgadas de óxidos metálicos semiconductores y materiales cerámicos en soluciones acuosas a bajas temperaturas (25 – 100C°) se han diversificado agrupándolos en cuatro categorías basado en la distinción de la solución química utilizada: [1] los métodos de Chemical bath deposition (CBD), selective ion layer adsorption and reaction (SILAR), liquid phase deposition (LPD) y las técnicas de electroless deposition (ED).

Por otro lado las técnicas de sol-gel a baja temperatura han sido ampliamente utilizadas en la preparación de materiales amorfos y policristalinos [2], y el éxito de esta tecnología ha permitido su uso en gran número de estudios y aplicaciones como por ejemplo en sensores, celdas solares y dispositivos optoelectrónicos en general [2].

Recientemente se han venido reportando algunas metodologías de deposición fotoquímica, técnicas que utilizan la radiación UV como fuente de energía para la preparación de películas delgadas de óxidos metálicos semiconductores, materiales cerámicos, y sulfuros metálicos. Bajo condiciones de temperatura moderada, sistemas de fácil implementación y manejo, con buen logro en la deposición o en la foto-deposición de estos materiales. Es así como se han desarrollado los métodos de the **photochemical deposition (PCD)** que consiste en la inmersión de un sustrato en una solución acuosa que contiene sales del metal a depositar la que es irradiada con luz UV, la película depositada es el resultado de diversas reacciones fotoquímicas que ocurren en la solución. Así por ejemplo se han depositado películas delgadas de CdSe [3], PbS [4], ZnSe [5], (Bi, Sb)₂S₃ [6], SnO₂[7], Cu_xS [8] y CuInS₂[9], por esta metodología. Paralelamente una serie de investigadores ha aplicado esta misma metodología en la preparación de películas delgadas de In₂S₃ [10], ZnS [11] y CdS [12-14].

El uso de este método ha permitido un buen control en la deposición debido a los ajustes en la iluminación sobre la solución. Otra de las ventajas es la utilización de una gran variedad de sustratos (conductores y no conductores), y algunos

parámetros como la asistencia de una fuente sonicadora en la solución que ayuda a dirigir la reacción y en consecuencia favorece la deposición del film [13-14].

Otro método fotoquímico recientemente reportado es el llamado **liquid phase photodeposition (LPPD)** que consiste en la utilización de complejos metálicos β -dicetonados los que son disueltos en disolventes orgánicos, e irradiado a longitudes de onda de 254 nm y 300 nm. Mediante esta técnica se han obtenido partículas nanométricas o películas delgadas de Cu sobre sustratos de Si [15,16] y depósitos de haluros metálicos (SrCl_2 y SrF_2) sobre los mismos sustratos [17]. Una de las desventajas de este método, radica en la naturaleza de los precursores que limita fuertemente la deposición en este medio, ya que solo se ha reportado la deposición de haluros metálicos y partículas de algunos metales, no existiendo antecedentes para la deposición de óxidos metálicos.

Los métodos de foto-deposición en fase sólida (Thin films) ha sido encabezada por R.H. Hill y colaboradores [18-19]. Este método conocido como **Photochemical Metal organic deposition (PMOD)** consiste en el depósito de una película amorfa de un complejo metálico u organometálico sobre una superficie, mediante la técnica de spin-coating, la que es fotolizada, provocando la pérdida de los ligandos desde el sustrato y generando la deposición del metal o el óxido metálico dependiendo de las condiciones ambientales de reacción. Por medio de esta metodología se han logrado depositar una gran variedad de metales u óxidos con diseños litográficos de 2-50 μm (fotolitográfica).

En nuestro país también se han aplicado los métodos de fotodeposición en fase sólida o PMOD en la preparación de películas delgadas tales como Pd/Ni, [20]. NiCoOx [21], NiO [22]. y CuO[23]. Recientemente se ha utilizado esta técnica en la deposición de películas delgadas de óxidos metálicos semiconductores como SnOx, [24]. In_2O_3 [25] y ZnO [26]. Para su aplicación como microsensores en la detección de CO.

El presente proyecto pretende aplicar el método de deposición para la preparación de películas delgadas de ZnO y paralelamente estudiar sus propiedades ópticas como materiales fotoconductores.

2. Fotoconductores.

Los fotoconductores normalmente son semiconductores que presentan fotoconductibilidad es decir son materiales que cambian su resistencia eléctrica debido a la absorción de fotones, mientras mayor sea la intensidad de luz incidente, menor será su resistencia eléctrica ejemplos de fotoconductores son las Fotorresistencias (LDR) y Fotodiodos. Aunque este fenómeno fue descubrió hace más de 100 años por W. Smith sigue atrayendo la atención de los investigadores, sobre todo en vista de su cada vez mayor área de aplicaciones. Por otra parte, la evolución en la investigación de materiales en los últimos cuatro decenios ha mejorado nuestra comprensión de este fenómeno lo que ha dado lugar en última instancia, al desarrollo de materiales altamente fotosensibles. Existe fotorresistencias que responden a determinadas longitudes de onda, es decir la variación de resistencia eléctrica será máxima para una determinada longitud de onda, esta longitud de onda depende del material con el que fue fabricado el fotoconductor y deberá ser indicado por su fabricante, las LDR se utilizan para detectar niveles de luz ambiente, también se utiliza en robótica para el seguimiento de luces o linternas además de las fotorresistencias existen otros dispositivos fotoconductores, muy utilizados en electrónica y que son los ya mencionados fotodiodos. Los fotodiodos son diodos de unión PN cuyas características eléctricas dependen de la cantidad de luz que incide sobre la unión, un fotodiodo presenta una construcción análoga a un LED necesita de una ventana transparente a la luz por la cual, ingresen los rayos de luz e incidan en la unión PN. Los fotodiodos se utilizan para control de iluminación y brillo, en control remoto por infrarrojos, para monitorear llamas de gas, en enfoque automáticos y control de exposición de cámaras, en combinación con fuentes de luz, se pueden utilizar para medir distancias, espesor, como detectores de proximidad y presencia. Los sensores de color se emplean en procesos de control de calidad y para inspección, al agruparlos se pueden crear dispositivos que pueden reconocer formas, manipulación de papeles (fotocopiadoras e impresoras) etc. En términos simples, los materiales fotoconductores se pueden clasificar en tres grupos dependiendo de su longitud de onda de la capacidad de respuesta (tabla 1).

Tabla 1

Tipos de fotoconductores		Longitud de onda	Materiales
1	Para detección de radiación ultravioleta	$\lambda = 300-400\text{nm}$	ZnO, ZnS, etc.
2	Para detección de radiación visible	$\lambda = 400-800\text{nm}$	CdS, CdSe, Si etc.
3	Para detección de radiación infrarroja	$\lambda = 800-600\text{ nm}$	PbS, PbSe, InSb, GeAu etc.

El ZnO como material electrónico:

El óxido de zinc, es un material semiconductor y fotoconductor con una amplia gama de aplicaciones tales como ondas acústicas de superficie (SAW), dispositivos de ultrasonidos, sensores de gas, diodos láser y diodos emisores de luz. La mayoría de ZnO presenta características del tipo *n*, (energía de band gap de 3,2 eV) incluso en ausencia de dopaje intencional. El dopaje tipo *n*-es posible por la introducción de aluminio o también utilizando indio, el Dopaje tipo *p* - Es difícil de conseguir y es en la actualidad una activa área de investigación, con el arsénico como el principal candidato dopante, este material se utiliza en la fabricación de celdas solares y pantallas de cristal líquido. Las películas delgadas de ZnO han sido depositadas por una variedad de técnicas tales como spray pyrolysis [27-28], Chemicals vapor deposition (CVD) [29-30], sol-gel [31-32], sputtering [33-34], chemical spray [35], y pulsed laser deposition (PLD) [36].

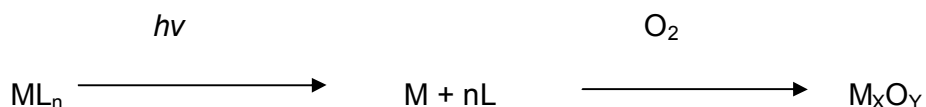
HIPÓTESIS DE TRABAJO:

Se ha demostrado que complejos β - dicetonatos son precursores adecuados para la formación de depósitos nanoestructurados o películas delgadas de óxidos metálicos bajo irradiación UV.

Los aspectos originales del presente trabajo proponen el uso de complejos β - dicetonatos de Zn (II) como complejos precursores en la formación de películas delgadas de ZnO y su potencial aplicación como material fotoconductor.

La hipótesis en la cual descansa esta propuesta es:

1. Complejos β - dicetonatos de Zn(II) son fotoquímicamente activos o fotoreactivos de modo que cuando son irradiados en atmósfera de oxígeno, liberan eficientemente los ligandos depositando el metal en estado de película delgada dando a lugar la formación de óxido metálico respectivo, según la siguiente ecuación general:



Donde: M= Zn L= ligando β - dicetona (Bis-(1-fenil-1,3-butanodionato))

2. Las películas fotodepositadas por esta metodología muestran propiedades fotoconductoras.

OBJETIVOS:

Los objetivos propuestos en esta tesis son:

1. Realizar un monitoreo de la actividad fotoquímica de los complejos β -dicetonatos de Zn con el fin de lograr la formación de películas de óxidos metálicos respectivos.
2. Caracterizar y evaluar la calidad de las películas obtenidas por esta metodología tanto en su composición como en su morfología.
3. Evaluar sus propiedades fotoconductoras y relacionar los resultados de dichas propiedades con las características de las películas obtenidas

II. Metodología:

1. Deposición Fotoquímica de los óxidos metálicos.

Para llevar a cabo la deposición fotoquímica en película delgada (en estado sólido), una solución del complejo Bis-(1-fenil-1,3-butanodionato) de Zn(II) en CH_2Cl_2 fue dispensada sobre sustratos de Si (100) utilizando la técnica de spin-coating. El cual consiste en depositar soluciones de los complejos sobre el sustrato ubicado en un dispensador rotatorio que gira a 1500 rpm. El cual permite la formación de una película sobre el sustrato. A continuación las películas depositadas se ubicaron bajo un sistema de lámparas UV de 254nm, para su fotodeposición, en condiciones ambientales (Fig.1).

Posteriormente una parte de los depósitos obtenidos fueron horneados durante 2 horas en una mufla Lindberg / blue, tuber Furnance, modelo TF55030C a 750°C .

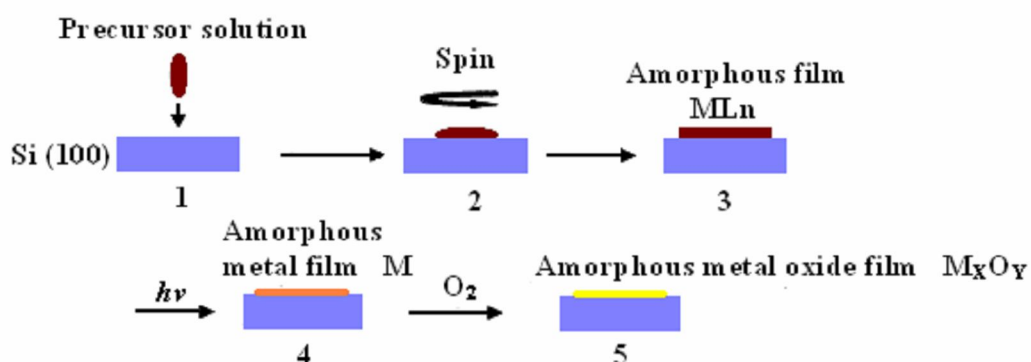


Fig.1. Pasos secuenciales del método deposición fotoquímica en película delgada.

2. Caracterización de las películas fotodepositadas.

Fundamentalmente, los depósitos obtenidos por este método, fueron caracterizados en su composición mediante técnicas superficiales de análisis tales como Espectroscopia Foto-electrónica de Rayos X (XPS) utilizando XPS-Auger Perkin Elmer Modelo PHI 1257, el cual incluye una cámara de alto vacío (10^{-7} Pa), un analizador y una fuente de rayos X. La energía de enlace (BE) fue calibrada usando la posición del carbono a 284.8 ± 0.1 eV.

El estudio morfológico de las películas fotodepositadas se realizó por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Nanoscope IIIa (Digital Instruments, Santa Bárbara, CA) en modo contacto.

3. Evaluación de las propiedades fotoconductoras.

En la evaluación de las propiedades fotoconductoras de las películas obtenidas, estas fueron excitadas con luz blanca mediante una lámpara con fibra óptica, modelo LF-150 y por otro lado fueron irradiadas con una lámpara UV de 254-312nm marca Vilber Lourmat modelo VL-6.MC. Se realizaron mediciones de corriente en función del tiempo para cada una de las películas, para ello se utilizó un multímetro digital modelo UT60E conectado a un ordenador. Las mediciones se realizaron de la siguiente forma: las películas fueron irradiadas con luz blanca durante 30 segundos, durante ese periodo se realizaron mediciones de corriente en función del tiempo, posteriormente se desconectó la fuente de radiación durante 30 segundos y se obtuvieron nuevamente los valores de corriente en función del tiempo el proceso se continuó de esta forma hasta completar un tiempo total de 4 minutos. Las placas que fueron irradiadas con luz UV también fueron estudiadas utilizando el mismo procedimiento, pero fueron iluminadas durante un minuto, la fuente de radiación se desconectó durante igual periodo de tiempo hasta completar un tiempo de 7 minutos.

Los datos registrados fueron graficados para estudiar el comportamiento fotoeléctrico de las películas evaluadas.

III. Análisis de Resultados

Caracterización de los depósitos de ZnO

Análisis XPS

Para analizar la composición superficial de las películas de ZnO, se utilizó la espectroscopia Foto-electrónica de rayos X (XPS). La Fig.2 muestra un amplio espectro de exploración XPS de la película de 200 eV a 1200 eV, es posible observar en el espectro las contribuciones de C, O y Zn. Se observan señales del C tanto para las películas amorfas como para las películas tratadas térmicamente (Fig 3) esta señal corresponde a los 286.4eV, para el caso del oxígeno se han encontrado dos señales una a 532.31 eV (22.74%) y otra a 530.34 eV (77.26%) esta ultima señal puede atribuirse al oxígeno del ZnO para las películas amorfas. La señal de oxígeno O 1s para las películas tratadas a 750 °C aparece una única señal a 531.76 eV (100%) correspondiente a oxígeno asociado a la formación de ZnO.

Para el Zinc se encuentra una clara señal a 1020.39 eV para las películas amorfas, en el caso de las películas tratadas térmicamente se observa la misma señal a 1019.6 eV que se puede atribuir a la formación de ZnO según los reportes de trabajos similares [37].

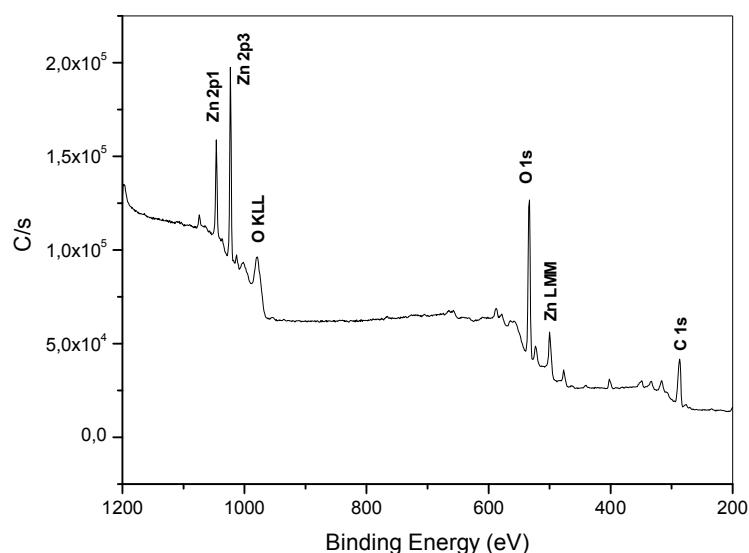


Fig.2 Espectro XPS de una película amorfa de ZnO fotodepositada sobre un sustrato de Si (100).

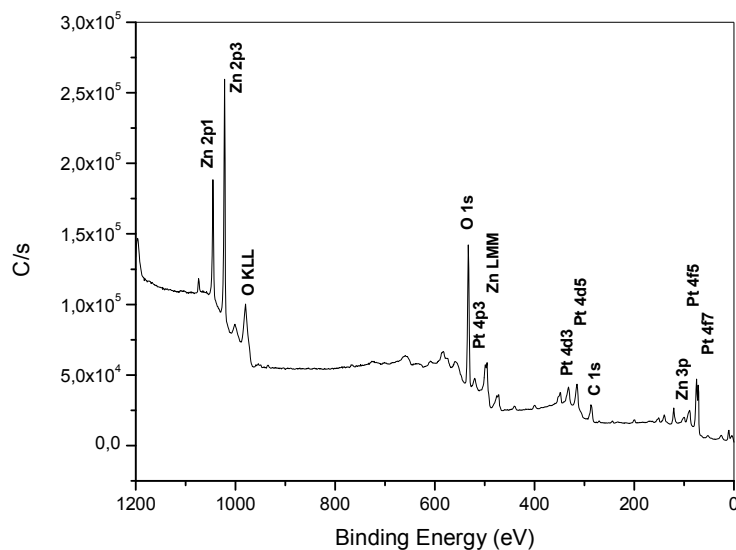


Fig.3. Espectro XPS de una película de ZnO fotodepositada y luego tratada térmicamente a 750 °C. Sobre Si(100)

Observación morfológica de las películas fotodepositadas de ZnO

La morfología de las películas delgadas de ZnO, fue revelada mediante AFM (microscopía de fuerza atómica) (Fig.4). En el caso de las películas fotodepositadas amorfas, se observó cierto grado de rugosidad con valores de R_{ms} de 14.6.nm y un R_{max} de 237.6 nm en toda la superficie depósito. Cuando estos depósitos fueron sometidos a un tratamiento térmico (a 750°C) se observó una disminución de la rugosidad con valores de R_{ms} de 5.32 nm y un R_{max} de 50.8 nm. Esta disminución puede atribuirse a que los subproductos generados en la descomposición del complejo precursor en la fotólisis son parcialmente eliminados en el tratamiento térmico aplicado.

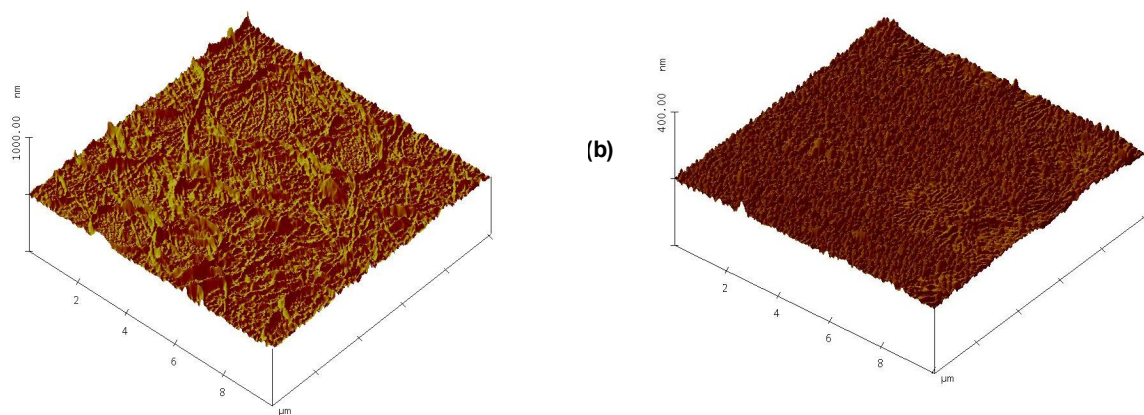


Fig.4 AFM de una película de ZnO (10x10 μm) **(a)** Fotodepositada sin tratamiento térmico y **(b)** Fotodepositada y horneada a 750°C.

Evaluación de las propiedades fotoconductoras de las películas delgadas de ZnO.

Para determinar las propiedades fotoconductoras de las películas delgadas de ZnO se determinó el cambio en la corriente eléctrica al irradiar los depósitos obtenidos con una lámpara de luz blanca y también con una lámpara UV de 254 y de 312 nm. Las películas se encontraban provistas de conexiones eléctricas dirigidas a un multímetro digital conectado a un computador. Para cada una de ellas se grafico la corriente en función del tiempo como se muestra en la Fig. 5

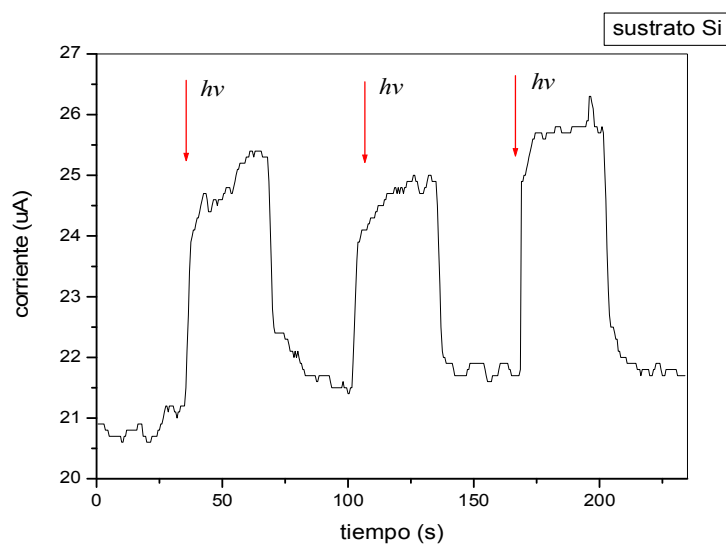


Fig.5 Gráfico de corriente en función del tiempo para sustrato de Si (100) irradiado con luz visible

La Fig.5 muestra la grafica de la corriente en función del tiempo para el sustrato de Silicio(100), en ella se observa que dicho sustrato presenta propiedades fotoconductoras, puesto que al ser irradiado con luz blanca disminuye su resistencia eléctrica lo que se traduce en un aumento de la corriente eléctrica que circula por él. Durante los 30s que permanece sin ser irradiado, se registra una corriente $21 \pm 0,5 \mu\text{A}$ luego al incidir la radiación sobre su superficie, la corriente aumenta notoriamente hasta alcanzar un valor máximo promedio de $25.0 \pm 1.5 \mu\text{A}$.

En la Fig.6a se aprecia el comportamiento de las películas amorfas las cuales presentan notorias propiedades fotoconductoras, estas películas también fueron irradiadas con luz blanca. La grafica muestra la corriente eléctrica en función del tiempo para dicha película, se puede observar que la corriente eléctrica inicial es mayor que la registrada en el sustrato, esta corriente corresponde a $106 \pm 1.0 \mu\text{A}$ mientras que el valor máximo corresponde a $110 \pm 1.5 \mu\text{A}$, estas películas presentan mejores propiedades fotoconductoras que el sustrato.

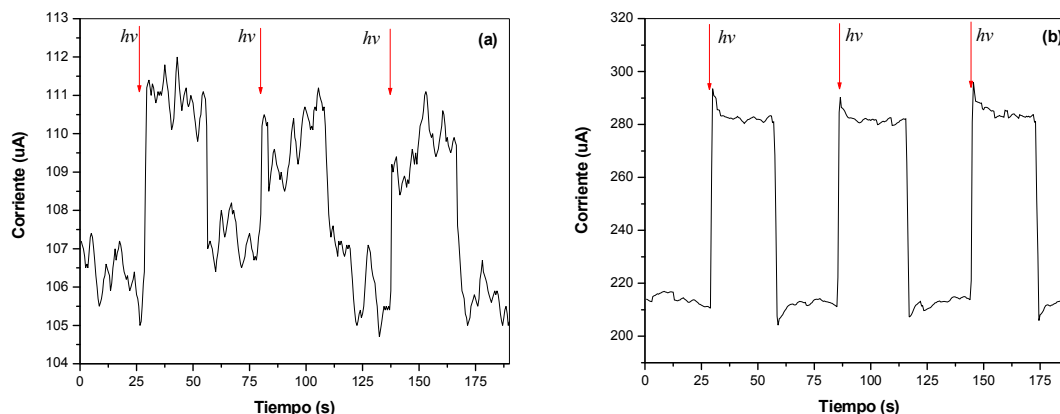


Fig.6 Gráfico de corriente en función del tiempo para (a) las películas amorfas y (b) para las películas tratadas térmicamente las que fueron irradiadas con luz blanca a intervalos de 30 seg.

Por otro lado las películas que fueron tratadas térmicamente presentan una corriente eléctrica inicial de $212 \mu\text{A}$ que es mucho más alta que la registrada en el sustrato y en las películas amorfas. La Fig.6b muestra la grafica de la corriente eléctrica en función del tiempo para las películas con tratamiento térmico, donde se puede observar claramente que presenta mejores propiedades fotoconductoras en comparación con las películas amorfas, la corriente eléctrica varía desde los $212 \pm 0.5 \mu\text{A}$ a $282 \pm 0.3 \mu\text{A}$ cuando es irradiada con luz blanca. Por otro lado es posible observar la estabilidad en corriente eléctrica de las películas tratadas pues presenta variaciones mínimas.

El siguiente paso fue estudiar el comportamiento fotoeléctrico tanto del sustrato como el de las películas obtenidas, al ser irradiadas con lámparas UV de 254 y 312 nm. Los resultados de respuesta en corriente bajo irradiación UV no fueron satisfactorios produciéndose fluctuaciones significativas en la corriente eléctrica que circula por el depósito. En general para el sustrato y para las películas de ZnO amorfas se observó que no se logra mantener una corriente eléctrica estable a lo largo del tiempo, tampoco se pueden distinguir claramente las regiones en donde la película fue iluminada y en cual no. En otras palabras no se observa propiedades fotoconductoras del sustrato y de las películas amorfas cuando son sometidas a irradiación UV a 254 y 312 nm.

Por otra parte para las películas que fueron tratadas térmicamente e irradiadas con luz UV, presentan notorias propiedades fotoconductoras tal como se puede observar en la Fig.7. No se observan grandes diferencias entre los depósitos que fueron irradiados a una longitud de onda de 254nm y las que fueron irradiadas a 312nm, las que registraron una corriente inicial de $49.8 \pm 0.3 \mu\text{A}$ y una corriente máxima promedio $54.1 \pm 0.1 \mu\text{A}$ bajo iluminación.

Es posible apreciar que la película iluminada a bajo irradiación UV mantiene una corriente eléctrica más estable a lo largo del tiempo. A diferencia de las películas irradiadas con luz blanca, las películas iluminadas con luz UV necesitan un tiempo de respuesta mayor, es por ello que la fuente lumínica se conecta y desconecta cada 60s, con respecto a las películas irradiadas con luz blanca, en la cual se utilizó intervalos de tiempo de 30s. Las propiedades fotoconductoras óptimas se presentan en las películas tratadas térmicamente iluminadas con luz blanca.

Este mejor desempeño en las películas de ZnO tratadas térmicamente en comparación con las películas amorfas, se puede atribuir a un mejor logro en la formación del óxido, es decir el tratamiento térmico aplicado a una película amorfa fotodepositada contribuye a la formación del ZnO de modo estequiométrico, de acuerdo a los resultados obtenidos por XPS.

Por otro lado como las películas amorfas poseen subproductos ó impurezas en la fotólisis, limitan el área irradiada y dificultan el paso de corriente eléctrica, lo que traduce a que estos depósitos no tengan una respuesta fotoeléctrica.

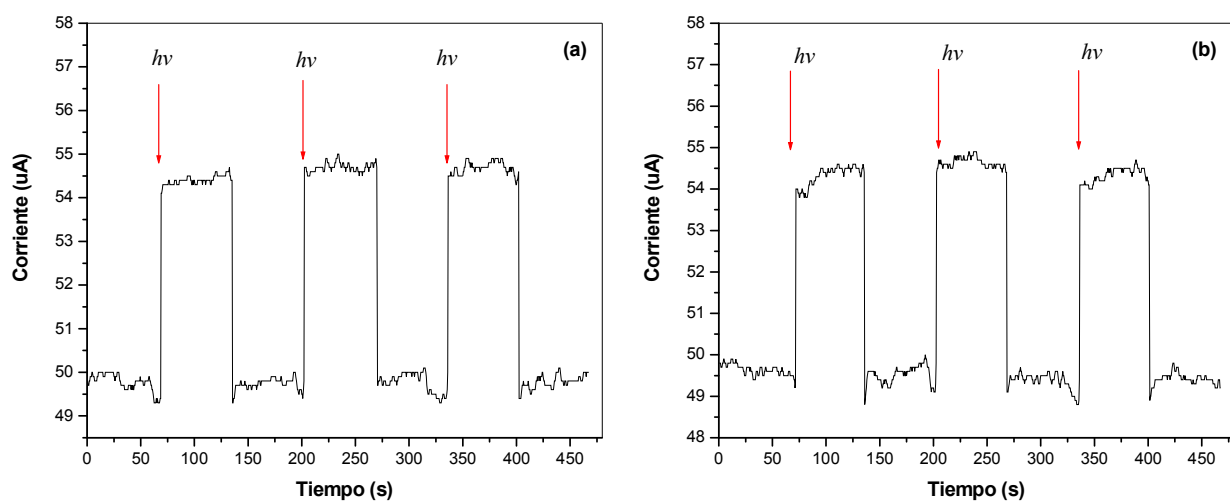


Fig.7. Gráfico de la corriente en función del tiempo para la película de ZnO tratada térmicamente irradiada con luz UV de **(a)** 254nm y **(b)** de 312 nm

IV. Conclusiones

En base a los resultados en esta tesis, se puede concluir lo siguiente:

- 1.** La elección de los complejos β - dicetonatos de Zn(II) como precursores para ser usados en este método fotoquímico ha sido el adecuado ya que se obtuvieron películas delgadas que presentan una alta fotoconductibilidad en el espectro visible.
- 2.** Aunque se pudo demostrar que la fotólisis de los complejos en estado de sólido genera películas de ZnO, se requiere de un tratamiento térmico controlado de las películas después de la fotólisis, para favorecer aún más la formación de óxido ya que presentó un mejor desempeño fotoeléctrico que sus análogos amorfos.
- 3.** De acuerdo con los antecedentes, esta metodología puede ser un potencial método de fabricación de materiales electrónicos fotoconductores.

V. Referencias

- [1] Thomas P. Niesen, Mark R. De Guir. *Solid State Ionics* **151** (2002) 61-68.
- [2] R. Reisfel. *Optical Materials* **16** (2001) 1-7.
- [3] M. Ichimura, K. Takeuchi, A. Nakamura, E. Arai. *Thin Solid Films* **384** (2001) 157-159.
- [4] M. Ichimura, T. Narita, K. Masui. *Materials Science and Engineering* **B96** (2002) 296-299.
- [5] R. Kumaresan, M. Ichimura, E. Arai. *Thin Solid Films* **414** (2002) 25-30.
- [6] H. Sasaki, K. Shibayama, M. Ichimura, K. Masui. *J. of Crystal Growth* **237-239** (2002) 2125-2129.
- [7] M. Ichimura, K. Shibayama, K. Masui. *Thin Solid Films* **466** (2004) 34-36.
- [8] J. Podder, R. Kobayaschi, M. Ichimura. *Thin Solid Films* **472** (2005) 71-75.
- [9] J. Podder, T. Miyawaki, M. Ichimura. *J. of Crystal Growth* **275** (2005) e937-e942.
- [10] R. Kumaresan, M. Ichimura, N. Sato, P. Ramasamy. *Materials Science and Engineering* **B96** (2002) 37-42
- [11] M. Gunasekaran, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy. *Materials Letters* **58** (2003) 67-70.
- [12] R. Padmavathy, N.P. Rajesh, A. Arulchakkaravarthi, R. Gopalakrishnan, P. Santhanaraghavan, P. Ramasamy. *Materials Letters* **53** (2002) 321-325.
- [13] S. Soundeswaran, O. Senthil Kumar, P. Ramasamy, D. Kabi Raj, D.K. Avasthi, R. Dhanasekaran, p. *Physica B* **355** (2005) 222-230.
- [14] S. Soundeswaran, O. Senthil Kumar, S. Moorthy Babu, P. Ramasamy, R. Dhanasekaran. *Materials Letters*. **59** (2005) 1795-1800.
- [15] G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, I.L. Fragala, S. Giuffrida, G. Ventimiglia. *J. of Materials Chemistry* **13** (2003) 2409-2411.
- [16] S. Giuffrida, G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, I.L. Fragala, G. Ventimiglia, G. Vecchio. *Chemistry of Materials* **16** (2004) 1260-1266.
- [17] S. Giuffrida, L.L. Costanzo, G.G. Conderelli, G. Ventimiglia, I.L. Fragala. *Inorgánica Chimica Acta* **358** (2005) 1873-1881.
- [18] Hyeong-Ho Park, Hyung-Ho Park and Ross H. Hill. *Applied Surface Science* **237** (2004) 427-432.
- [19] J. Pablo Bravo-Vasquez and Ross H. Hill. *Polyhedron* **19** (2000) 343-349.
- [20] G.E. Buono- Core, M. Tejos, G. Cabello F. Aros and R.H. Hill. *Bol. Soc. Chil. Quím.* **47** (2002) 495-500.

- [21] G.E. Buono-Core, M. Tejos, G. Cabello, N. Guzmán, R.H. Hill, *Materials Chemistry Physics* 96 (2006) 98-102.
- [22] G.E. Buono-Core, M. Tejos, G. Alveal. *Journal of Materials Science* **35** (2000) 4873-4877.
- [23] G.E. Buono-Core, M. Tejos, J. Lara, F. Aros and R.H. Hill. *Materials Research Bulletin* **34** (1999) 2333-2340.
- [24] G.E. Buono-Core, G. Cabello, H. Espinosa, M. Tejos and R.H. Hill. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51 (2006) 950-956.
- [25] G.E. Buono-Core, G. Cabello, B. Torrejon, M. Tejos and R.H. Hill. *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1765-1774
- [26] IBERSENSOR. IV Congreso Iberoamericano de Sensores. Puebla, México Octubre 2004.
- [27] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, J. Appl. Phys. 76 (1998) 2287.
- [28] M. Bender, E. Gagaoudakis, E. Douloufakis, E. Natsakou, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, R. Martins, *Thin Solid Films* 418 (2002) 45.
- [29] H. Takikawa, K. Kimura, *Thin Solid Films* 74 (2000) 377.
- [30] S. Roy, S. Basu, *Bull. Mater. Sci.* 25 (2002) 513.
- [31] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films* 312 (1998) 37.
- [32] M.N. Kamalasanan, S. Chandra, *Thin Solid Films* 288 (1996) 112.
- [33] W. Water, S.Y. Chu, *Mat. Lett.* 55 (2002) 67.
- [34] P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato, R. Martins, *Vacuum* 64 (2002) 293.
- [35] M.L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, S. Tirado-Guerra, *Thin Solid Films* 411 (2002) 198.
- [36] B. Kotlyarchuk, V. Savchuk, M. Oszwaldowski, *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 1118.
- [29] M. Chen, X. Wang, Y.H. Yu, Z.L. pei, X.D. Bai, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 134.