



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Influencia de la relación metanol-agua en las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con aluminio”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

P R E S E N T A

CARLOS ISAÍAS SALAS PÉREZ



MÉXICO, D. F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	M en C. Ma. De las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini
Vocal:	Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador
Secretario:	Dr. Mario Fidel García Sánchez
1er. Suplente	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
2do. Suplente:	Dra. Ma. Sonia Trujillo Tovar

El presente trabajo se realizó en el laboratorio E-106 del Departamento de Materia Condensada y Criogenia, Edificio E, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Dr. Mario Fidel García Sánchez
Asesor

Carlos Isaías Salas Pérez
Sustentante



ÍNDICE GENERAL

I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCIÓN	3
II. 1 Dispositivos electrónicos nanoestructurados	3
II. 2 Semiconductores.....	5
II.2.1 Teoría de bandas de energía.....	6
II.3 Óxidos conductores transparentes (TCO).....	9
II.3.1 Óxido de zinc (ZnO). Propiedades y características	11
II.3.2 Banda prohibida del ZnO	12
II.4 Técnicas de depósito de películas delgadas de ZnO.....	12
II.5 Métodos para el depósito de las películas de ZnO:Al	14
II.5.1 Descripción de la técnica de depósito de películas de ZnO:Al.....	14
II.5.2 Rocío pirolítico.....	14
II.5.3 Armado del rocío.....	14
II.5.4 Proceso de atomización	15
II.5.5 Cinética de crecimiento	16
II.5.6 Aspectos químicos.....	17
II.6 Técnicas de caracterización.....	19
II.6.1 Difracción de rayos X.....	19
II.6.2 Microscopía de fuerza atómica.....	21
II.6.3 Espectroscopía de transmitancia ultravioleta-visible	23
II.6.4 Propiedades eléctricas	26
III. ANTECEDENTES INMEDIATOS	32
IV. HIPÓTESIS	34
V. OBJETIVO GENERAL	35
VI. OBJETIVOS PARTICULARES	35
VII. MATERIALES Y MÉTODOS	36
VII.1 Depósito de las películas.....	36
VII.2 Materiales y equipo	38
VII.3 Condiciones para el crecimiento de las películas.....	39
VIII. RESULTADOS	43
VIII.1 Primera sesión de crecimiento. Temperatura a 500°C y 550°C (relación metanol-agua 110:20 ml respectivamente).....	43



VIII.2 Segunda sesión de crecimiento (relación metanol-agua 110:20 ml respectivamente).....	46
VIII.3 Tercera sesión de crecimiento (relación metanol-agua 110:20 ml respectivamente), disolución reposada durante 7 días	51
VIII.4 Cuarta sesión de crecimiento (relación metanol-agua 100:30 ml respectivamente)	56
VIII.5 Quinta sesión de crecimiento (relación metanol-agua 120:10 ml respectivamente)	62
IX. DISCUSIÓN	68
IX.1 Gráficas de espesor, transmitancia y resistividad vs tiempo de depósito	68
IX.2 Imágenes de microscopía de fuerza atómica	71
IX.3 Difractogramas de espectroscopía de rayos X.....	78
X. CONCLUSIONES.....	84
XI. PERSPECTIVAS.....	85
XIII. REFERENCIAS.....	86



I. RESUMEN

El desarrollo de la industria de la microelectrónica y la demanda en la producción de energías renovables son algunos de los motivos para el estudio de nuevos materiales o nuevas formas de los ya conocidos. En los años recientes la nanotecnología ha abierto un nuevo campo de estudio de los materiales al introducir nuevas propiedades y aplicaciones tecnológicas.

El desarrollo de celdas solares, en específico las celdas solares de silicio amorfo, requieren de electrodos conductores transparentes que sean estables en un plasma de hidrógeno en el cual se deposita este material. Estos electrodos conductores transparentes, conocidos como TCO (por sus siglas en inglés: *transparent conducting oxide*), deben tener dos características importantes: alta conductividad y alta transmitancia. El óxido de zinc es un material que muestra buenas propiedades de conductividad y transmitancia al ser impurificado con bajas proporciones de aluminio (ZnO:Al), además de ser estable en plasma de hidrógeno, lo que lo convierte en un material ideal para estas aplicaciones.

En este trabajo se estudia la influencia de la disolución de partida en las propiedades de una película delgada de (ZnO:Al) depositada por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se utiliza como disolvente una mezcla de metanol-agua en una relación 110:20 ml respectivamente como disolución de partida. En una primera etapa estudiamos el efecto de dejar reposar la disolución de partida por un tiempo de 7 días. Se toman como referencia las muestras que se depositaron con una disolución de partida con relación metanol-agua 110:20 ml, respectivamente, y se comparan los resultados obtenidos con los de las muestras posteriores. En una segunda etapa se modifica la relación de partida metanol-agua en 100:30 ml y 120:10 ml respectivamente y se realizan los depósitos para cada relación de éste a 6 diferentes tiempos: 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos.

El trabajo es de interés tanto a nivel científico como a nivel industrial, debido al aumento en la demanda de materiales para energías renovables en la actualidad. El objetivo de este trabajo es también evaluar la influencia del disolvente metanol-agua, en las propiedades de las películas obtenidas.



Los materiales elegidos son baratos, abundantes, con toxicidad mínima y no producen contaminantes. Del mismo modo, la técnica de rocío pirolítico ultrasónico elegida para el depósito de los materiales es económica y fácilmente escalable a nivel industrial. La aplicación que se busca en este caso es en celdas solares, en particular en películas delgadas basadas en silicio (por ser la línea fundamental del laboratorio donde se realiza el trabajo) pero este material tiene gran interés en la generación de nuevos materiales electrónicos.



II. INTRODUCCIÓN

II. 1 Dispositivos electrónicos nanoestructurados

La tecnología y el proceso de depósito de películas delgadas basadas en técnicas físicas y químicas ha sido en últimas décadas de gran importancia [1-6]. Este es el resultado del incremento en la demanda de una variedad de materiales para su aplicación en la industria. Las características que se buscan en estos materiales son: alta aplicación, bajo costo, competitividad y simplicidad en la técnica de obtención.

En la actualidad se ha puesto gran atención en la investigación de los nanomateriales, los cuales son materiales que tienen al menos una de sus dimensiones con magnitud menor a 100 nm [7-9]. Dentro de esta clasificación podemos mencionar a las películas delgadas que tienen escalas nanométricas a lo largo de una dimensión o los materiales policristalinos con tamaños de grano menores a los 100 nm. Estos materiales son elaborados por métodos químicos y físicos, y las propiedades de interés se pueden analizar y describir con equipos especializados. Las aplicaciones de estos materiales dependen de ciertas características como son: su transparencia con respecto a ciertas longitudes de onda, su conductividad eléctrica, su morfología, etc. Los nanomateriales en la actualidad representan un avance importante para el desarrollo de la tecnología en energías renovables y dispositivos electrónicos. Se han desarrollado muchos dispositivos electrónicos haciendo uso de las propiedades de los nanomateriales.

Uno de los objetivos de estudio en este campo han sido los óxidos conductores transparentes (conocidos como TCO: del inglés *transparent conductive oxide*) [2,4-6]. Estos materiales funcionan como electrodos conductores en casi todos los dispositivos optoelectrónicos. En las películas delgadas nanoestructuradas que se utilizan para estos dispositivos se busca una transparencia óptica mayor a 70% en la región del visible y una conductividad eléctrica mayor a $10^{-2} \Omega^{-1} \times \text{m}^{-1}$.



Entre los principales dispositivos que utilizan TCO podemos mencionar:

- Dispositivos electrocrómicos
- Ventanas de baja emisividad
- Ventanas anticongelantes
- Paneles de pantallas planas
- Control de paneles por contacto
- Celdas solares
- Sensores de gas
- Dispositivos optoelectrónicos
- Termistores, rectificadores, transistores, entre otras aplicaciones.

Los dispositivos electrocrómicos son aquellos materiales que cambian de color al aplicarles un voltaje. Por ejemplo, las ventanas inteligentes, que son vidrios que se oscurecen al aplicar un voltaje, contienen electrodos de un óxido conductor transparente, como el óxido de estaño impurificado con flúor, que tiene una alta transparencia.

En las pantallas planas, se utilizan como electrodos de contacto. Las películas delgadas se colocan en vidrios para disipar cargas estáticas, por ejemplo, en copadoras xerográficas, tubos de rayos catódicos de televisión y en pantallas de computadoras. Esta aplicación requiere de durabilidad mecánica y química, además de alta transparencia.

Las superficies de las celdas solares utilizan películas delgadas como contacto exterior. Estos electrodos son transparentes con el fin de permitir el paso de la energía del espectro de luz visible, permitiendo a su vez la recolección de portadores entre un contacto metálico y el material generador de portador de carga.

Los detectores de gas, tienen como fundamento detectar los cambios de conductividad causados por variaciones en la concentración de portadores



debidos al intercambio de carga con las especies adsorbidas del gas. En este campo los óxidos semiconductores también han encontrado gran aplicación.

Para aplicaciones optoelectrónicas, el material transparente tiene que ser cuidadosamente ideado y obtenido, de forma que aumente su transmitancia óptica en la región del ultravioleta visible, mientras se logra una resistividad eléctrica mínima. Con ello estos materiales transparentes se pueden utilizar en electrodos de transmisión de luz y en el desarrollo de fotodiodos entre otros.

Los termistores miden el cambio en la temperatura debido al cambio de corriente eléctrica; los rectificadores miden un voltaje creado por un desequilibrio electrónico y los transistores se utilizan como interruptores, amplificadores y en unidades de procesamiento.

Los dispositivos mencionados anteriormente son algunos de los múltiples ejemplos donde las películas delgadas nanoestructuradas van ganando interés, debido a la posibilidad que ofrecen de mejorar la eficiencia, durabilidad y proceso de obtención a nivel industrial.

II. 2 Semiconductores

El prefijo “semi” del nombre “semiconductor” es aplicado normalmente a una zona de nivel entre dos límites. El término conductor se aplica a cualquier material que permite un flujo generoso de carga cuando una fuente de voltaje de magnitud limitada se aplica a través de sus terminales. Los conductores tienen valores de conductividad alta que va desde 10^4 a 10^6 ($\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$). Un aislante o dieléctrico es un material que presenta un nivel muy inferior de conductividad cuando se encuentra bajo la acción de una fuente de voltaje aplicada. Estos presentan conductividad con valores pequeños menores a 10^{-10} ($\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$). Un semiconductor, por lo tanto, es un material que posee un nivel de conductividad que se localiza entre los extremos de un dieléctrico y de un conductor. Estos tienen valores intermedios de conductividad que van entre 10^{-10} y 10^4 ($\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$) [10-13].



Los materiales semiconductores se caracterizan por tener la propiedad de variar fácilmente su conductividad ya sea por impurificación controlada o por la presencia de agentes externos como una diferencia de potencial, iluminación, etc. [10-13]. Otra forma de diferenciar estos materiales es a través de la energía necesaria para excitar un electrón desde su estado normal hasta el estado de conducción o ancho de banda prohibida.

II.2.1 Teoría de bandas de energía

La conductividad eléctrica de los sólidos conductores y semiconductores se debe a la movilidad eléctrica de los electrones que están libres para la conducción. La teoría de bandas, que se describe a continuación, ofrece una explicación a las propiedades eléctricas de los materiales.

Los átomos de un cristal se disponen regularmente en el espacio y forman una red tridimensional. En un sólido, los orbitales de cada capa se traslapan formando una banda característica del nivel de energía propio, teniendo así diferentes bandas características de energía para cada capa o nivel de energía que tenga el átomo. Cada una de estas bandas de energía está separada por una brecha prohibida, la cual no puede ser ocupada por electrones. La banda de energía permitida se forma a partir del solapamiento de orbitales s , p , d , f , etc., y a cada una de ellas se le nombra banda s , p , d , f , etc. Si tenemos por ejemplo solapamiento de orbitales s tenemos entonces una banda s , y si en los átomos existen orbitales de tipo p disponibles, estos pueden solapar originando una banda p . Como los orbitales p poseen mayor energía que los orbitales s de la misma capa, se observa a menudo una separación entre la banda s y la banda p (Figura 1a). Si las bandas son anchas y las energías de los orbitales s y p de la misma capa no difieren mucho, entonces ambas se traslapan (Figura 1b). De la misma forma, la banda d está formada por el solapamiento de los orbitales d y así sucesivamente.

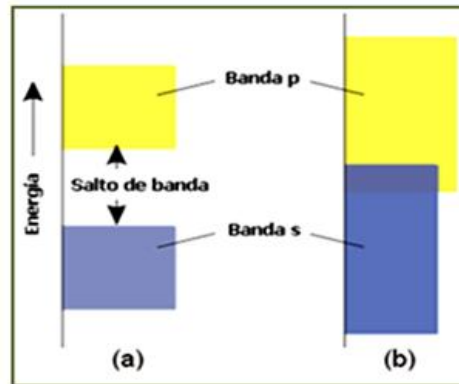


Figura 1. Esquema de la formación de bandas de energía: (a) Banda de orbitales s y p en donde no hay traslape; (b) Banda de orbitales s y p en donde si hay traslape.

La última banda que contiene electrones, que puede estar parcial o totalmente llena, se denomina banda de valencia y a los electrones que la ocupan se les llama electrones de valencia. La banda de mayor energía más próxima, la cual en estado de equilibrio ($T=0\text{ K}$) no debe contener electrones, se denomina banda de conducción. Los electrones en esta banda se denominan electrones de conducción ya que están “deslocalizados” y pertenecen todos al conjunto de iones del cristal, o sea, se pueden mover libremente a través del material como electrones libres.

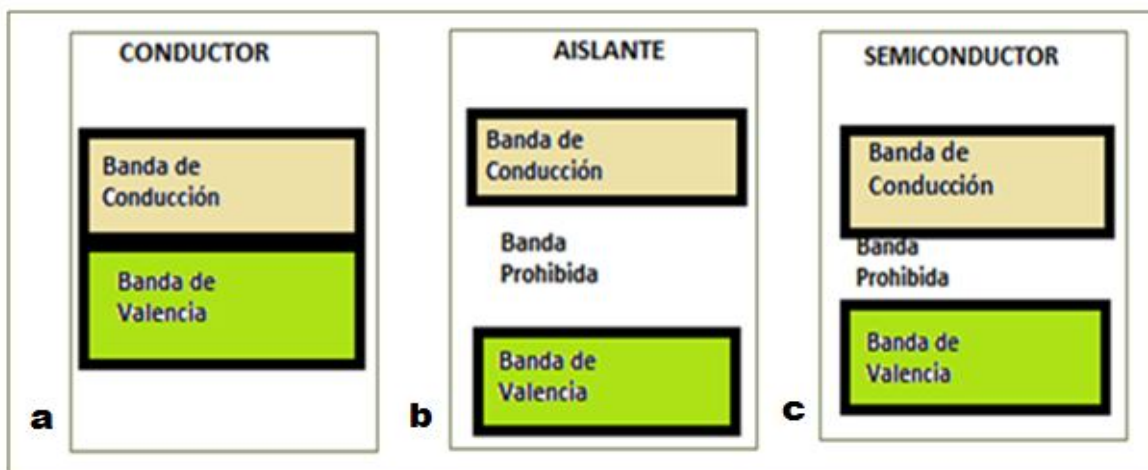


Figura 2. Diagrama de bandas en diferentes materiales. En los metales las bandas de conducción y de valencia están traslapadas y no existe banda prohibida(a); en los dieléctricos la banda prohibida es muy ancha (b); y en un semiconductor la banda prohibida es pequeña y se necesita poca energía para que los electrones pasen a la banda de conducción (c).



En dependencia de las características de cada material pueden darse diferentes situaciones. Si la banda de valencia se encuentra traslapada con la banda de conducción entonces los electrones de valencia pueden pasar a conducir por el material sin superar ninguna barrera energética (Figura 2a). Este es el caso de los metales, que tienen muy alta conductividad por tener muchos portadores de carga libres para conducir. Por otro lado, si la banda de valencia se encuentra separada de la banda de conducción por una brecha de energía ancha, la energía del campo eléctrico no es suficiente para que los electrones puedan pasar a la banda superior permitida de conducción y por tanto el material es aislante (Figura 2b). En un semiconductor, la banda de valencia se encuentra separada por una brecha prohibida con la banda de conducción permitida, pero, a diferencia de los materiales aislantes, la separación de la brecha prohibida es pequeña y permite que los electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción si adquieren energía mayor a la energía de la brecha prohibida (Figura 2c). Esta energía puede provenir tanto del campo eléctrico, como de la temperatura, o cualquier otro estímulo externo (luz, presión, etc.).

Otro aspecto fundamental que distingue a los semiconductores es la presencia de dos tipos de portadores de carga. Esto tiene lugar porque cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, deja su lugar vacío (hueco) en la banda de valencia. Al aplicar un campo eléctrico los electrones en la banda de conducción se mueven en dirección opuesta al campo (por convenio, el campo eléctrico fluye de las cargas positivas a las negativas), pero a la vez los electrones en la banda de valencia se mueven ocupando el hueco generado. Este movimiento de los electrones en la banda de valencia se refleja como si hubiera un "hueco" con carga positiva moviéndose en dirección contraria. Por tanto, para hacer un estudio de las propiedades de los semiconductores es imprescindible tomar en cuenta la contribución tanto de los electrones (negativos) como de los huecos (positivos). El principio de funcionamiento de muchos dispositivos semiconductores se basa justo en esta propiedad [14].



II.2.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Se denomina **semiconductores intrínsecos** a los semiconductores que son puros y perfectamente cristalinos. En este tipo de semiconductores, los portadores se generan exclusivamente por la ruptura de enlaces covalentes, o sea, el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. De este modo, el número de electrones en la banda de valencia es igual al número de huecos en la banda de conducción [10, 12, 15]. Si a un cristal semiconductor intrínseco se le añaden átomos diferentes a los propios del semiconductor con una valencia diferente, se dice que se impurifica y el material resultante se le denomina **semiconductor extrínseco**. Si consideramos que tenemos silicio (uno de los semiconductores más conocidos), este elemento es del grupo IV y todos los átomos se enlazan de forma covalente para completar sus bandas de valencia. Si se añade un elemento del grupo V (fósforo, por ejemplo), entonces este elemento tiene un electrón que no puede enlazarse porque los enlaces covalentes están completos. Este electrón puede pasar a la banda de conducción con muy poca energía y de este modo habría más electrones que huecos en la banda de conducción. Algo opuesto ocurre si se añade un elemento del grupo III, o sea, habría más huecos en la banda de valencia que electrones en la banda de conducción. Por tanto, mediante la impurificación se puede conseguir que el semiconductor tenga más electrones en la banda de conducción que puedan desplazarse libremente con la presencia de un voltaje y el semiconductor se dice que es tipo N, o bien, que el semiconductor tenga más huecos debido a la falta de electrones en la banda de valencia y se dice en tal caso que el semiconductor es tipo P. La impurificación de un material intrínseco modifica las propiedades eléctricas, físicas y estructurales del material. [10, 12, 15]

II.3 Óxidos conductores transparentes (TCO)

Los óxidos conductores transparentes son conocidos en la literatura como TCO (por sus siglas en inglés: *transparent conducting oxide*). La característica principal de estos materiales es que son transparentes a la radiación solar y

presentan una conductividad electrónica relativamente alta, mayor a $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [10, 16]. Es muy importante conocer las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los óxidos semiconductores transparentes, ya que son importantes acorde a la aplicación que se requiera. La importancia de los semiconductores transparentes en dispositivos fotovoltaicos radica en no absorber la energía emitida por el sol, que se compone principalmente por la región del visible, a la vez que colectan los portadores generados por el dispositivo.

Entre los TCO más comunes se encuentran: In_2O_3 , Se_2O_3 , SnO_2 , CdO_2 , Ga_2O_3 , ZnO y Sb_2O_3 , los cuales se han depositado por una variedad de técnicas físicas y químicas. La figura 3 muestra como se ha logrado disminuir con el tiempo la resistividad de tres de los materiales mencionados más utilizados variando las condiciones de impurificación.

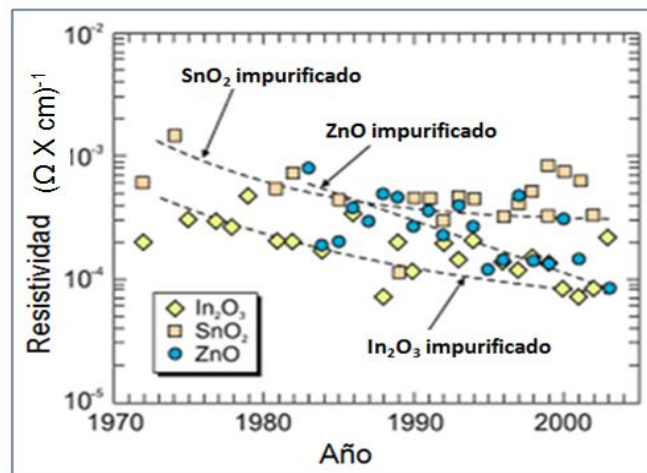


Figura 3. Gráfico comparativo de resistividad en semiconductores. Disminución de la resistividad de algunos TCO.

Durante la síntesis de estos materiales, es importante tener en cuenta la necesidad específica para su aplicación en distintos dispositivos. Hemos de mencionar que hay materiales, como el In por ejemplo, que serán escasos en un futuro y por consiguiente su costo se elevará [17].

En los últimos años, los materiales TCO basados en ZnO han sido estudiados con mayor detalle y han ganado importancia [2, 4-6, 18]. Esto es debido a su bajo costo, fácil implementación en industria, que es un material no

tóxico a las escalas presentadas, que se logra su depósito por diferentes técnicas y que el material presenta transparencia mayor al 80% en la región del visible.

II.3.1 Óxido de zinc (ZnO). Propiedades y características

El óxido de zinc, de fórmula química ZnO es un compuesto blanco, sólido a temperatura ambiente. En su forma cristalina es transparente y con estructura cristalina ortorrómbica. Es un semiconductor tipo II-VI, debido al grupo al que pertenecen en la tabla periódica de los elementos que lo componen. Su transparencia y valores de conductividad lo hacen atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente y en energías renovables. Con este material se han desarrollado componentes para aplicaciones optoelectrónicas y se ha podido utilizar en aplicaciones tecnológicas como sensores de gas en forma de película delgada, varistores, láser y componentes en celdas solares [2, 6, 19].

Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son: la wurzita con empaquetamiento hexagonal compacto, la blenda de zinc con empaquetamiento cúbico compacto y la sal de roca. De las tres, la más estable a temperatura ambiente es la forma de wurzita. (Figura 4)

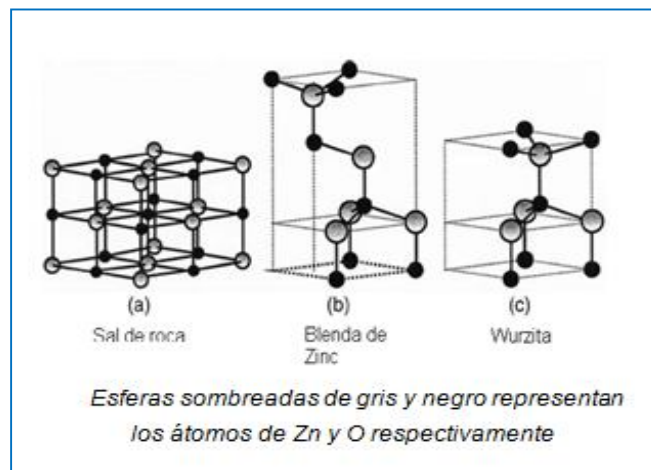


Figura 4. Estructuras cristalinas de ZnO. La más común es la estructura tipo wurzita, seguida de la estructura blenda de zinc y la sal de roca. [6]

Por lo general los semiconductores del tipo II-VI cristalizan con una estructura tipo wurzita, en donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro



cationes en las esquinas de un tetraedro y viceversa. La estructura cristalina tipo wurzita es la unidad del sistema cristalino hexagonal con empaquetamiento hexagonal compacto [11, 20].

II.3.2 Banda prohibida del ZnO

La banda prohibida de un material es aquella separación energética que existe entre el límite superior de la banda de valencia y el límite inferior de la banda de conducción. Esta banda debe ser salvada por el electrón cuando pase del nivel de valencia al nivel de conducción. Esta banda varía y la separación que existe entre estos niveles depende del material en estudio. La banda prohibida en los materiales aislantes es muy grande (mayor a 3.5 eV); en los materiales semiconductores es menor y en los materiales conductores no existe. El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor con una banda-prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente [21, 22].

II.4 Técnicas de depósito de películas delgadas de ZnO

Con cada técnica de depósito para un mismo material obtenemos diferentes propiedades físicas, debido a que la estructura, morfología y la naturaleza de las impurezas incorporadas, son dependientes de cada técnica. Las condiciones de los depósitos también influyen en gran manera en las características deseadas.

Para depositar ZnO en película delgada se han utilizado técnicas como: pulverización catódica, evaporación térmica en vacío, sol-gel, y la técnica de rocío pirolítico [23].

La técnica de pulverización catódica, o mejor conocida como “sputtering”, se basa en generar un plasma de iones de las especies formadoras del compuesto a sintetizar. Este plasma de iones es formado por un cátodo y un ánodo generador de carga. El sustrato se coloca en el ánodo para que se lleve a cabo la reacción y el depósito de la película delgada. Por medio de esta técnica se pueden producir películas con una alta pureza, permite tener un mejor control sobre la composición y el espesor de la película, proporciona a las películas la propiedad de ser menos resistivas, además de presentar homogeneidad. La



presión de depósito varía entre 10^{-4} y 10^{-3} Torr. La calidad de estas películas depende de la velocidad de pulverización, de la temperatura del sustrato, de la mezcla del gas utilizado y de la presión.

La evaporación térmica en vacío se basa en el calentamiento de un material hasta la evaporación de las especies que se desean depositar en un sustrato determinado. Las especies evaporadas, se condensan sobre la superficie de un sustrato convenientemente colocado.

La técnica sol-gel consiste en sumergir el sustrato dentro de una solución que contenga compuestos metálicos hidrolizables de tal manera que las especies se adhieran al sustrato, el cual será extraído cuidadosamente. Primero se forma una disolución de sales inorgánicas, cuyos componentes formarán soles homogéneos. Variando la acidez de la disolución se desestabiliza el sol y se generan los geles con el compuesto de interés que será adherido a un sustrato. Posteriormente se lleva a cabo un tratamiento de secado y evaporado del disolvente presente. Finalmente, las películas son tratadas térmicamente a temperaturas entre los 500°C y 800°C . Repitiendo los procesos anteriores se forman películas transparentes de óxidos metálicos. Cualquier compuesto hidrolizable, como alcóxidos y organometálicos puede ser utilizado en este proceso.

El rocío pirolítico es una técnica que se basa en nebulizar una disolución de sales disueltas en alcohol y agua principalmente. Esta disolución es nebulizada por aire comprimido o por ultrasonido. La nube de la disolución es arrastrada por un gas portador y llevada hasta el sustrato por un gas director. El sustrato se encuentra a una temperatura elevada a la cual las especies disueltas pueden reaccionar formando una película delgada del compuesto de interés sobre el sustrato.

En este trabajo se utiliza como técnica de depósito el rocío pirolítico. La técnica de rocío pirolítico para el crecimiento de nuestras películas es ventajosa respecto de las otras técnicas mencionadas. Por un lado, la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción pirolítica no excede los 550°C y a nivel de laboratorio es muy sencillo y económico instalar el equipo. Además se puede aplicar esta



técnica a nivel industrial, ya que no necesita temperaturas mayores de 600°C, los reactivos a utilizar no tienen un costo que impacte en la producción, la forma de crecimiento de estas películas semiconductoras son reproducibles y la tecnología es fácilmente escalable a grandes áreas de sustrato.

II.5 Métodos para el depósito de las películas de ZnO:Al

II.5.1 Descripción de la técnica de depósito de películas de ZnO:Al

La técnica de rocío pirolítico, como lo dice su nombre, está basada en una reacción pirolítica, la cual se da por medio de la energía del calor que se le proporciona a especies químicas para que éstas reaccionen y se forme un nuevo compuesto. A continuación se presenta con más detalle una explicación de este proceso.

II.5.2 Rocío pirolítico

El rocío pirolítico es una técnica donde una reacción química es llevada a cabo térmicamente, estando las especies reactivas en disolución. La disolución química es atomizada o llevada a finas gotitas de rocío y se transporta en forma líquido/vapor (como disolución nebulizada) con la ayuda de un gas portador y gas director hacia un sustrato caliente. El exceso de disolvente escapa en fase vapor. El calor del sustrato provee la energía térmica para la descomposición pirolítica de las especies constituyentes y su recombinación, formándose así un “cristal único” o una serie de cristales del producto. Esta técnica envuelve una recombinación de iones de diferentes especies químicas; de átomos, moléculas o ión por átomo [23, 24].

II.5.3 Armado del rocío.

El equipo de rocío pirolítico consta de las siguientes partes:

- Disolución que contiene sales solubles con átomos de compuestos designados para ser depositados (1).
- Nebulizador o atomizador de la disolución (2).

- Flujo de gas portador y gas director de la disolución nebulizada por medio de una manguera guía (3).
- Base de metal que contiene metal fundido (por lo general estaño) donde se coloca el sustrato (4).
- Controlador de temperatura.

En la figura 5, se muestra el equipo de rocío pirolítico ultrasónico utilizado en el laboratorio. Inicialmente la disolución de sales inorgánicas es llevada a un contenedor que se encuentra sobre el equipo nebulizador por medio de una manguera. Ahí, la disolución es nebulizada y empujada por medio de gas (gas portador). El gas portador es dirigido con una presión hacia el contenedor de la disolución nebulizada, ahí la disolución es llevada hasta un segundo flujo de gas dirigido (gas director) hacia la superficie del sustrato. El sustrato se coloca sobre el metal fundido que se encuentra a la temperatura dada. El flujo con los gases precursores se mantiene durante el tiempo que sea adecuado (Figura 5).

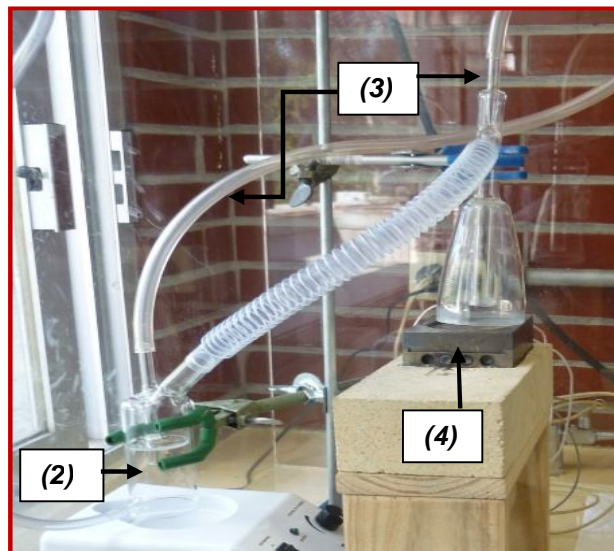


Figura 5. Equipo utilizado en el laboratorio para el depósito de las películas ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. (En la imagen podemos ver que este equipo es práctico, de fácil instalación y bajo costo). Los números indican las partes del equipo descritas anteriormente.

II.5.4 Proceso de atomización

Cuando se emplea ultrasonido para nebulizar la disolución se le llama a la técnica rocío pirolítico ultrasónico. El equipo ultrasónico genera una onda de ultrasonido que pasa por un líquido. Con la onda de ultrasonido se producen



vibraciones sobre la superficie del líquido, lo cual hace que algunas gotas adquieran la energía necesaria para desprenderse de éste. Así se genera el aerosol de la disolución química. El tamaño de las gotas del aerosol depende de la naturaleza del líquido, de la tensión superficial, de su viscosidad, la frecuencia del haz ultrasónico y de la potencia empleada [23, 24].

II.5.5 Cinética de crecimiento

La buena calidad y baja rugosidad superficial de la película depende mucho de que la forma de rocío de las gotitas sea uniforme. En algunos casos la velocidad de las gotitas y la coalescencia en el sustrato caliente puede tener efectos considerables en los detalles microestructurales de la película obtenida, como el ordenamiento de los granos generados, la uniformidad y la orientación de éstos [25]. La fuerza radial es balanceada por la tensión superficial de la gotita y tiende a formar un disco, ocupando mayor espacio en la superficie del sustrato. La geometría del disco formado depende del volumen de la gota y de la temperatura del sustrato [23-25].

El proceso de depósito es el resultado neto de:

- La expansión del disco formado a partir de la gota.
- La descomposición pirolítica de los reactivos.
- La evaporación eficaz del disolvente.
- La repetición del proceso con las gotas siguientes.

La cantidad de las gotitas que llegan y la coalescencia determina la cinética de crecimiento de los cristales y la microestructura de la película depositada. Esto tiene importantes características:

- a) El crecimiento y acomodo de cada disco da características microscópicas y macroscópicas a la película. La temperatura del sustrato provee la energía suficiente para completar la reacción pirolítica.
- b) La microestructura de la película formada depende muy sensiblemente de las condiciones durante el depósito.



- c) Es posible impurificar la película formada incorporando otro complejo soluble o ion catiónico/aniónico por medio del rocío [23].

II.5.6 Aspectos químicos

La química aplicada en el rocío pirolítico satisface el control del depósito, composición y forma estructural de la película, la accesibilidad de elegir disolventes baratos, variar la velocidad de crecimiento, entre otros. La composición de la película depositada puede manejarse con exactitud desde la preparación de la disolución y conociendo los parámetros de crecimiento, los que se pueden controlar para tener películas reproducibles. La combinación puede ser acertada cuando se considera la termodinámica y la cinética de la reacción química manteniendo las condiciones de rocío y obteniendo películas de calidad comparable.

Se utilizan como medio de disolución diferentes disolventes, los cuales deben tener bajo punto de evaporación, deben ser baratos y no tóxicos. El disolvente utilizado es muy importante ya que las sales inorgánicas que contienen las especies de interés deben ser muy solubles para asegurar que la disolución nebulizada sea homogénea durante el proceso de depósito. Se muestran a continuación los procesos en que se puede dar la reacción sobre el sustrato dependiendo del disolvente utilizado [23, 26].

1.- La gota de la nube llega al sustrato, ahí el disolvente se evapora y deja el precipitado seco que posteriormente se descompone, dando lugar a la reacción pirolítica (Figura 6a).

2.- El disolvente se evapora antes de que alcance la superficie del sustrato, el precipitado se impacta sobre la superficie del sustrato, (nótese que a diferencia del primer paso, el disolvente no tiene contacto con el sustrato) el precipitado se descompone y tiene lugar la reacción pirolítica (Figura 6b).

3.- Inicialmente el disolvente se evapora dejando el precipitado. El precipitado sublima y en forma de vapor llega al sustrato donde finalmente ocurre la reacción pirolítica (Figura 6c).

4.- El disolvente se evapora, el precipitado sublima y la fase de vapor del precipitado reacciona antes de llegar al sustrato. Se produce entonces un polvo fino que se deposita sobre la superficie del sustrato (Figura 6d).

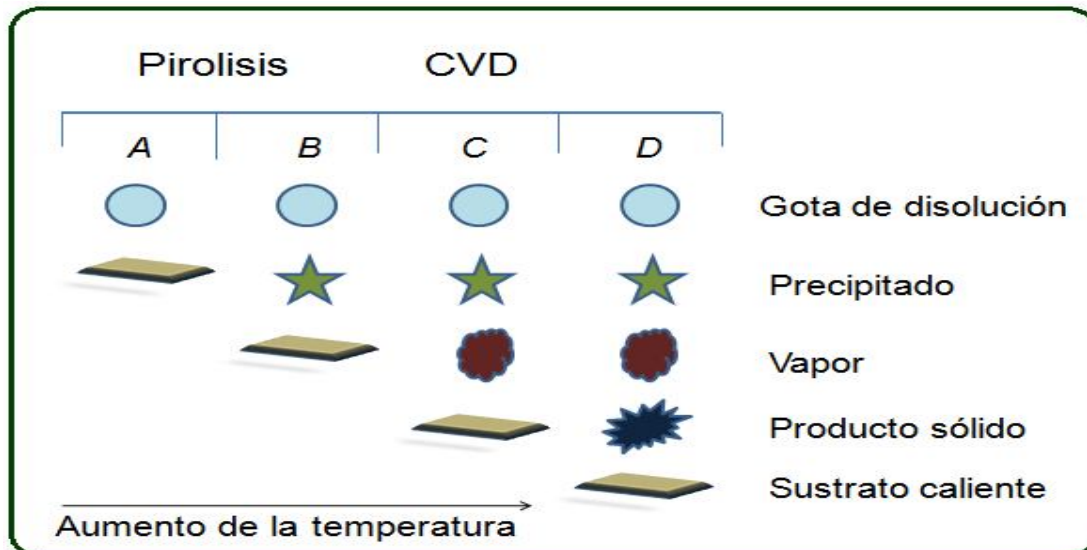


Figura 6. Esquema del crecimiento de las películas delgadas en varias etapas. A) La disolución nebulizada llega al sustrato caliente; B) Los disolventes se evaporan y el precipitado tiene contacto con el sustrato; C) El disolvente se evaporó, el precipitado se sublimó y las especies reactivas llegan al sustrato; D) Las especies reaccionan antes de llegar al sustrato y se depositan como un polvo fino sobre él.

Como podemos ver, el disolvente utilizado es parte fundamental del modo de crecimiento de la película, de la morfología, las características físicas como espesor, uniformidad y por tanto de las propiedades optoelectrónicas de la película delgada obtenida.

Es por esto, que se está trabajando con mezclas de agua-metanol como disolvente de nuestras especies precursoras. La mezcla agua-metanol, por su combinación y las propiedades fisicoquímicas de estos, permiten tener un controlado y adecuado depósito de las películas delgadas depositadas, lo cual no sería posible si utilizáramos solo un disolvente para preparar nuestra disolución. Esto se debe a que aunque el metanol tiene menor punto de evaporación, no aporta la cantidad de oxígeno necesaria para la formación del óxido [23]. Por esto es recomendable estudiar cual es la cantidad mínima de metanol que debe emplearse.



Hacemos notar que el metanol y el agua tienen propiedades semejantes debido a que ambos tienen grupos hidroxilo que pueden formar puentes de hidrógeno. El metanol forma puentes de hidrógeno con el agua y por tanto son miscibles entre sí. También el metanol puede disolver sustancias iónicas como sales inorgánicas y compuestos organometálicos en cantidades apreciables.

Los compuestos organometálicos como sales precursoras de las especies de interés se han utilizado porque tienen más bajo punto de sublimación y por tanto se descomponen a menor temperatura, lo cual permite disminuir la temperatura del sustrato y minimizar la interacción de éste con el sustrato durante la reacción pirolítica.

II.6 Técnicas de caracterización

- Difracción de rayos X
- Espectroscopía de fuerza atómica
- UV-Visible

II.6.1 Difracción de rayos X

Las radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda comprendidas entre 0.02 y 100 \AA se conocen como rayos X. Como las distancias interplanares en un sólido cristalino son del orden de 1 a 10 \AA , los rayos X producen fenómenos de difracción con los planos que forman los átomos, a partir de los cuales se puede determinar la estructura cristalina.

Los rayos X se obtienen al impactar sobre una placa metálica un haz de electrones acelerados mediante un potencial externo extremadamente alto, entre 15 y 45 kV . Los electrones proceden de un filamento incandescente, generalmente de wolframio, que actúa de cátodo, y una placa metálica, que constituye el ánodo, en un recinto cerrado y a muy alto vacío. Tras el choque de la corriente de electrones sobre el ánodo, éste emite fotones de longitudes de onda correspondientes a los rayos X.

Esta emisión de energía es consecuencia de que los electrones del haz poseen energía suficiente para arrancar otros electrones de los orbitales más



profundos de los átomos metálicos del ánodo. Una vez producida esta ionización, otros electrones de los orbitales mas externos saltan a estos orbitales profundos y la diferencia de energía se libera en forma de radiación electromagnética: $\Delta E = h(c/\lambda)$ siendo h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda. La frecuencia de la radiación emitida es característica del metal que forma el ánodo, ya que cada elemento tiene una distribución energética específica en su configuración electrónica.

Entre las radiaciones más utilizadas en la difracción de rayos X están las de los ánodos de Cu ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) y de Mo ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$), la primera especialmente en muestras en polvos y la segunda en monocristales.

Físicamente, el proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad de la ordenación atómica en un cristal. Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirán entre si, y habrá interferencia constructiva solo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos sea igual a un número entero de longitudes de onda.

Los rayos X de longitud de onda λ inciden, formando un ángulo θ sobre un conjunto de planos con espacio d . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $AB + BC$ adicional a la recorrida por el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si $AB + BC = n\lambda$ en donde n es un entero. (Figura 7)

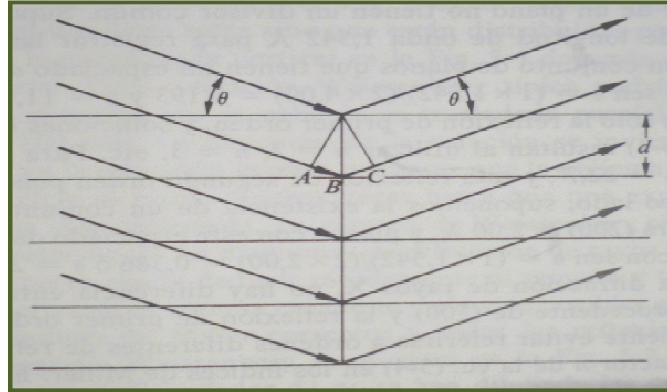


Figura 7. Esquema de la interferencia de los rayos X con los planos cristalinos.

Se deduce por geometría elemental que $AB = BC = d \operatorname{sen}\theta$.

Por consiguiente, $2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda$. Esta es la conocida ley de Bragg.

II.6.2 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica, conocida como AFM por sus siglas en inglés *atomic force microscopy*, es una técnica mecano-óptica que se utiliza para estudiar la superficie de los materiales. El microscopio permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial de las muestras. El microscopio de fuerza atómica es un instrumento capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Cuando se analiza una muestra, se registra la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. Esta sonda va acoplada a un listón microscópico muy sensible al efecto de las fuerzas que es del orden de $200\mu\text{m}$ de longitud. El microscopio de fuerza atómica consta esencialmente de una punta de Si_3N_4 . Las fuerzas atómicas se detectan cuando la punta se acerca a la superficie del material. El listón acoplado registra la flexión mediante un láser reflejado en la parte posterior. Un sistema auxiliar desplaza la muestra mientras la punta recorre ordenadamente la superficie. En esta microscopía todos los sistemas son controlados por computadora. Este instrumento de medición, lleva acoplado un microscopio óptico que permite la visualización del conjunto punta-muestra, para así poder situar la punta sobre una



zona determinada de la muestra. El software del equipo permite realizar el análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas.

El microscopio puede trabajar de las siguientes maneras:

Modo de contacto: Es el más empleado. Se utilizan puntas de nitruro de silicio. En determinadas muestras se puede alcanzar resolución atómica o molecular. En este modo se puede obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente de fricción gracias al fotodetector de 4 partes que lleva incorporado el AFM. También se tiene la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerzas así como imágenes de “volumen de fuerzas” que pueden dar información sobre diferencias de las propiedades elásticas. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo tanto en condiciones ambientales como en medio líquido.

El funcionamiento consta esencialmente de una punta de nitruro de silicio montada sobre un fleje. Con esta punta se realiza un barrido sobre la superficie de la muestra, la cual se sitúa sobre un escáner piezoeléctrico. El funcionamiento del microscopio se basa en el control por computadora de la fuerza ejercida por la punta durante el barrido. En el modo denominado de contacto, la fuerza punta-muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación basado en los siguientes puntos:

- 1.- La variación de la fuerza punta-muestra se traduce en movimientos verticales y horizontales del fleje que hacen variar la dirección de un rayo láser incidente sobre él. Estos cambios en la dirección del láser son dirigidos hacia un fotodetector y analizados por computadora.
- 2.- Los aumentos o disminuciones de fuerza son compensados por la computadora, que envía una señal al piezoeléctrico para que acerque ó aleje la muestra a la punta.
- 3.- Tanto las variaciones del haz luminoso como los movimientos controlados del piezoeléctrico son convertidos por la computadora en un mapa topográfico de la superficie. (Figura 8)

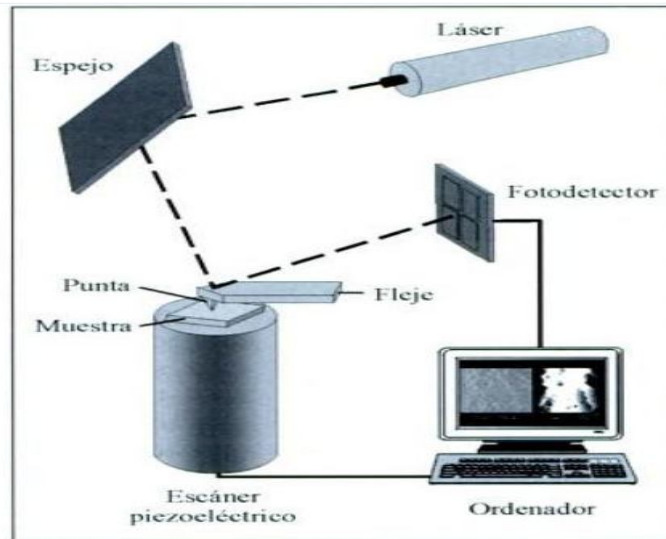


Figura 8. Partes de un microscópico de fuerza atómica

El modo de contacto intermitente es una forma de evitar el daño que se puede ocasionar debido a las diferentes fuerzas de atracción entre la sonda y la muestra, lo cual ocasiona fricción entre la punta y la muestra dañando así tanto la punta como la muestra. Esto se evita en gran medida mediante un proceso en el cual la punta está en un contacto periódico con la superficie. La punta se encuentra en periodos cortos de contacto con la muestra para luego retirarse de la superficie. La oscilación se origina por una fuerza externa constante y su amplitud se mide en forma continua.

La modalidad menos común de operación es el modo sin contacto, en el cual la punta está suspendida a unos cuantos nanómetros por encima de la superficie de la muestra. Las fuerzas de atracción de van der Waals entre la punta y la muestra se detectan a medida que la punta explora la superficie. Dichas fuerzas son sumamente más débiles que las detectadas en la modalidad por contacto de los microscopios de fuerza atómica.

II.6.3 Espectroscopía de transmitancia ultravioleta-visible

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es reflejada, otra absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo. La transmitancia T



es una medida de la atenuación del haz luminoso basada en la comparación entre la intensidad transmitida I y la intensidad incidente I_0 dependiendo de que la muestra esté o no situada en el trayecto óptico entre la fuente y el detector.

La transmitancia (T) se expresa por un cociente o como porcentaje:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

La absorción de radiación luminosa por la materia en el intervalo comprendido entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano, longitudes de onda entre 180 y 1100 nm, ha sido frecuentemente estudiada desde un punto de vista fundamental. Esta región del espectro de absorción es denominada como UV-Vis, ya que engloba las radiaciones perceptibles por el ojo humano, y presenta multitud de aplicaciones en análisis cuantitativo dentro del análisis químico.

En el presente trabajo, el intervalo que hemos mencionado como UV-Vis, es de importancia para la caracterización y la calidad de nuestras películas delgadas porque este intervalo de energía contiene el ancho de la brecha del material y permite valorar su transmitancia o absorción en el intervalo del espectro visible.

La región espectral de la radiación UV-Vis está dividida en tres zonas denominadas UV cercano (185-400nm), visible (400-700nm) e infrarrojo cercano (700-1100nm). La mayoría de los espectrómetros comerciales cubren la región comprendida entre 185 y 900 nm. El límite inferior de los instrumentos depende a la vez de la naturaleza de los materiales ópticos utilizados y de la presencia o ausencia en la trayectoria luminosa de oxígeno molecular y de vapor de agua, presentes en el ambiente, que absorben fuertemente por debajo de los 190 nm. Algunos instrumentos pueden alcanzar 150 nm con muestras en estado gaseoso.

El origen de la absorción luminosa se debe a la interacción de los fotones incidentes con las especies de la muestra. De este modo, cuando una molécula aislada absorbe un fotón de la región UV-Vis, la energía de uno o varios electrones de valencia aumenta.

Los espectrómetros UV-Vis permiten obtener el espectro de compuestos a modo de curva que representa la transmitancia o la absorbancia en función de las longitudes de onda, expresadas en nm.



El *espectrofotómetro de haz simple* es un equipo que se utiliza para medir la absorción de la luz que presenta un material. La luz de una fuente continua pasa a través de un monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz monocromática, atraviesa una muestra de espesor conocido y se mide la potencia radiante de la luz que sale. En este instrumento, la fuente de luz es una sencilla lámpara de tungsteno cuya emisión cubre el espectro visible completo, extendiéndose en las regiones del ultravioleta y el infrarrojo. La luz es dispersada en sus diferentes longitudes de onda que la componen mediante una rejilla y solo una banda estrecha de longitudes de onda pasa a través de la muestra. El detector es un fototubo que crea una corriente eléctrica proporcional a la potencia radiante de la luz que incide en el tubo. La señal de salida se transmite a un medidor que permite efectuar lecturas de transmitancia y absorbancia. Este proceso no es muy práctico, debido a que deben colocarse dos muestras diferentes en el haz de manera alternada. Ello causa inexactitud, porque tanto la intensidad de la fuente como la respuesta del detector fluctúan en el transcurso del tiempo. Si hay un cambio en alguna de ellas entre la medición de la solución de referencia y la muestra, la absorbancia aparente tendrá un error, y por tanto la transmitancia de igual manera. Un instrumento de haz simple es poco apropiado para mediciones continuas de absorbancia.

En un *espectrofotómetro de doble haz*, la luz pasa alternadamente por una celda de muestra y otra de referencia. Esto se realiza mediante un motor que hace girar un espejo dentro y fuera de la trayectoria de la luz. Cuando el espejo obturador intermitente no desvía el haz, la luz pasa a través de la muestra y el detector mide la potencia radiante. Cuando dicho espejo desvía el haz a través de la celda de referencia el detector mide la potencia radiante. De esta forma la luz es desviada varias veces por segundo y el circuito compara automáticamente la potencia radiante de la muestra con la referencia para obtener la absorbancia. Este procedimiento proporciona una corrección automática de fluctuaciones en la intensidad de la fuente o en la respuesta del detector, dado que la potencia que sale de las dos muestras se compara a cada frecuencia.



Para la caracterización de las muestras que se realizan en el presente trabajo, se utiliza un espectrofotómetro de UV-Vis de doble haz, que nos permite conocer la transmitancia.

II.6.4 Propiedades eléctricas

La existencia de un campo eléctrico en el interior de un conductor provoca el movimiento de los portadores de carga libres de éste. En general, dichos portadores se pueden mover bajo la acción de un campo eléctrico no uniforme, en un espacio tridimensional, y la fuerza eléctrica que actúa sobre cada portador se puede obtener. En realidad, el movimiento de las partículas no es uniforme ya que chocan constantemente con la estructura de la sustancia debido a la agitación térmica. Es posible considerar que el campo eléctrico aplicado las desplaza a una velocidad constante, que en realidad es un promedio de la velocidad con la cual se mueven las partículas cargadas en la línea de acción del campo eléctrico aplicado, y para sustancias homogéneas es directamente proporcional a dicho campo. El flujo de la corriente eléctrica implica el movimiento de portadores de carga, pequeñas partículas infinitesimales que poseen una carga eléctrica. En los sólidos, estos portadores de carga son fundamentalmente los electrones. En una solución líquida, los portadores son en general los iones positivos y negativos. El movimiento de los portadores es impulsado por la presencia de un voltaje eléctrico y frenado por las características de resistencia inherentes al material, como la estructura atómica y los enlaces entre átomos y moléculas. La resistencia R en un material de sección uniforme (un alambre, por ejemplo) depende de la longitud l , del área de la sección transversal A y de la resistividad del material ρ .

$$\text{Entonces:} \quad R = \rho \frac{l}{A}$$

Donde la resistividad ρ tiene las unidades (Ohm x m).

La resistividad es la propiedad básica que define la capacidad de un material para resistir el flujo de la corriente y no es una constante; varía con la temperatura al igual que otras propiedades. La conductividad de un material σ es el recíproco de la resistividad:



$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Medida de la corriente

La corriente eléctrica es el flujo de carga por unidad de tiempo (electrones en nuestro caso) a través de un circuito eléctrico cerrado, que circula siempre del polo negativo al polo positivo de una fuente de suministro de fuerza electromotriz (FEM).

Para que una corriente eléctrica circule por un circuito es necesario que se disponga de tres factores fundamentales:

- Una fuente de fuerza electromotriz (FEM). Dispositivo capaz de bombear o poner en movimiento las cargas eléctricas negativas cuando se cierre el circuito eléctrico.
- Un camino que permita a los electrones fluir, ininterrumpidamente, desde el polo negativo de la fuente de suministro de energía eléctrica hasta el polo positivo de la propia fuente. Este camino es el conductor.
- Una carga o consumidor conectado al circuito que ofrezca resistencia al paso de la corriente eléctrica. Se entiende como carga cualquier dispositivo que para funcionar consuma energía eléctrica.

La intensidad del flujo de los electrones de una corriente eléctrica que circula por un circuito cerrado depende fundamentalmente de la tensión o voltaje (V) que se aplique y de la resistencia (R) en ohms que ofrezca al paso de esa corriente la carga o consumidor conectado al circuito. Si una carga ofrece poca resistencia al paso de la corriente, la cantidad de electrones que circulen por el circuito será mayor en comparación con otra carga que ofrezca mayor resistencia y obstaculice más el paso de los electrones.

La intensidad de la corriente eléctrica se designa con la letra (I) y su unidad de medida en el Sistema Internacional (SI) es el ampere (llamado también “amperio”), que se identifica con la letra (A). Un ampere equivale a una carga eléctrica de un Coulomb por segundo (1C/seg) circulando por un circuito eléctrico, o lo que es igual, $6\,300\,000\,000\,000\,000 = 6.3 \times 10^{18}$ (seis mil trescientos billones) de electrones por segundo fluyendo por el conductor de dicho circuito. Por tanto, la

intensidad (I) de una corriente eléctrica equivale a la cantidad de carga eléctrica (Q) en Coulomb que fluye por un circuito cerrado en una unidad de tiempo.

De acuerdo con la Ley de Ohm, la corriente eléctrica en ampere (A) que circula por un circuito está estrechamente relacionada con el voltaje o tensión (V) y la resistencia en ohm (Ω) de la carga o consumidor conectado al circuito.

La medición de la corriente que fluye por un circuito cerrado se realiza por medio de un amperímetro o un miliamperímetro, según sea el caso, conectado en serie en el propio circuito eléctrico. (Figura 9)

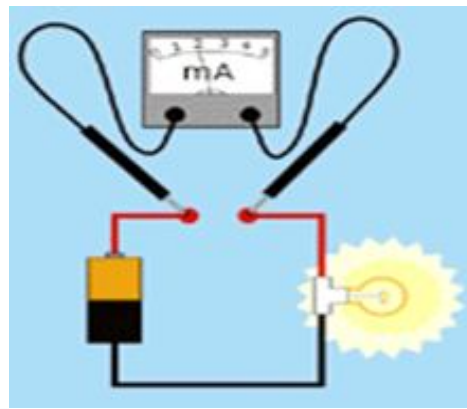


Figura 9. Miliamperímetro conectado a un circuito en serie.

La ley de Ohm

Se puede decir que la corriente crece en la misma proporción que la tensión o voltaje aplicado a un material. Mayor tensión significa mayor fuerza sobre los electrones libres. De ese modo los electrones libres se mueven más rápido y fluye una corriente mayor en el circuito. Cuanto más alta sea la tensión en una resistencia, tanto mayor será la corriente que por ella circula.

Cuando la tensión es constante, la corriente es inversamente proporcional a la resistencia. Con doble resistencia se obtiene la mitad de la corriente, con triple resistencia una tercera parte de la corriente y así sucesivamente. Cuanto mayor es la resistencia, tanto menor es la corriente.

La intensidad de la corriente eléctrica depende de la tensión y de la resistencia.

$$\text{Intensidad} = \frac{\text{Tensión}}{\text{Resistencia}} \quad I = \frac{V}{R}$$

Ésta es la relación definida por la ley de Ohm: $I = V/R$. (Figura 10)

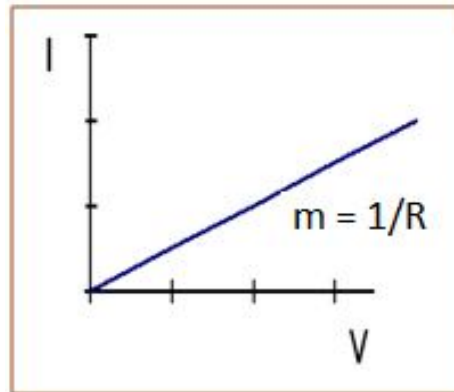


Figura 10. Gráfica representativa de la ley de Ohm. La resistencia es la pendiente de la recta.

Donde I = corriente en amperes (A), V = voltaje en volts (V) y R = resistencia eléctrica en Ohms (Ω). La resistencia R puede calcularse cuando se conoce la tensión y la intensidad de la corriente. Si una tensión produce solo una pequeña corriente a través de la resistencia, la resistencia R debe ser muy grande.

Si se representan en una gráfica los resultados de corriente (I) vs tensión (V), se obtiene una línea recta para cada resistencia (Figura 10). El inverso del valor de la pendiente de esta línea recta es el valor de la resistencia R . La medida de una resistencia puede hacerse a través de una medición de la corriente y de la tensión. Para ello no se mide directamente la resistencia, sino que se calcula ésta a través de los valores conocidos de la corriente y tensión. Este método de efectuar la medida recibe el nombre de determinación indirecta de la resistencia.

Los materiales que obedecen a la Ley de Ohm se denominan óhmicos, y los que no la cumplen no-óhmicos. Un conductor óhmico se caracteriza por tener un único valor de su resistencia. Como se muestra en la figura 10 la gráfica de V frente a I es una línea recta, de forma que la pendiente en todos sus puntos es la misma, y corresponde a R . Si se realiza la relación a la inversa, tendremos una gráfica de I frente a V y la pendiente corresponderá a ser $1/R$. Un conductor no-óhmico no posee un valor único de resistencia, y su gráfica de (V) frente a (I) no es una línea recta.

Determinación de resistencia en 2 puntas

Para medir una resistencia de valores intermedios entre algunas decenas de Ohms (Ω) a unos pocos $m\Omega$ lo más simple es usar la técnica de dos puntas usando un multímetro (óhmetro). (Figura 11)

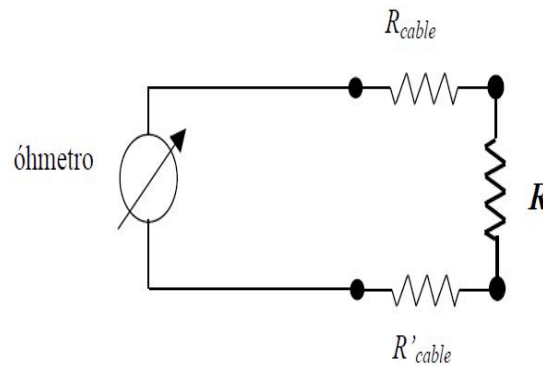


Figura 11. Esquema de una medida de resistencia con el método a dos puntas, donde R es la resistencia a medir.

La resistencia de interés es R , pero lo que mide el óhmetro es la suma de: $R + R'_{cable} + R_{cable}$. El valor medido será muy cercano a R sólo si $R \gg R'_{cable} + R_{cable}$. Para resistencias de pequeña magnitud, $R < 10 \Omega$, esta condición casi nunca se satisface. En general, para medir una resistencia pequeña (es decir menor a unos $10 m\Omega$) será necesario tener en cuenta tanto las resistencias de los cables como los potenciales de contacto que pueden estar presentes al poner en contacto dos metales distintos.

Determinación de resistencia en 4 puntas

El método de medición de resistencia que se describe a continuación se denomina método a cuatro puntas. Este método resuelve algunos problemas antes mencionados del método de dos puntas y es particularmente útil para la medición de resistencias de bajo valor. Esta técnica, ilustrada esquemáticamente en la figura 12 hace uso de dos circuitos vinculados. Por un circuito se hace circular el grueso de la corriente (circuito exterior en la figura 12). Como los voltímetros modernos tienen altas resistencias internas, por el circuito de medición de la tensión (circuito interior de la figura 12) prácticamente no circula corriente.

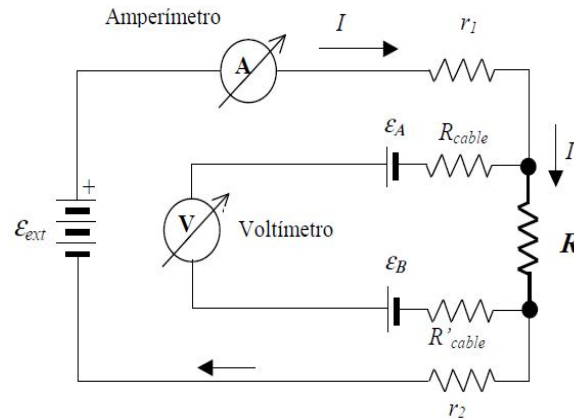


Figura 12. Determinación de la resistencia R usando el método de las cuatro puntas. ϵ_{ext} es la fuente externa de potencial, ϵ_A y ϵ_B son los potenciales de contacto.

El método de las cuatro puntas nos permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los cables y potenciales de contactos, así como evaluar la magnitud de dichos potenciales. La diferencia en este método es que la diferencia de potencial que cae en la muestra producto de la corriente que circula se mide en un lugar diferente al contacto por el que la corriente llega a la muestra. Como el voltímetro tiene una resistencia muy alta, no circula corriente por él y no se observan entonces problemas relacionados con la resistencia de los cables o de los contactos. En principio parece sorprendente que la magnitud de la corriente por el circuito varíe si se invierte la polaridad de la fuente externa, es decir que los valores de I_+ e I_- puedan ser diferentes, sin embargo, cuando se realizan conexiones es común que existan óxidos en los conectores, que muchas veces tienen valores de resistencia diferente si la corriente fluye en un sentido u otro, de modo análogo a un diodo. Además, el valor de la tensión efectiva aplicada al circuito, formada por la fuente externa y los potenciales de contacto varía al cambiar la polaridad de la fuente externa. De hecho esta variación de corriente es fácilmente observable en muchos circuitos.



III. ANTECEDENTES INMEDIATOS

En la actualidad una parte importante del mercado de las celdas solares en películas delgadas está basado en el silicio. La fabricación de celdas solares con base en películas delgadas de silicio requiere un electrodo superior transparente (TCO), que en general tiene como base el In_2O_3 , SnO_2 o ZnO . El desarrollo de las celdas solares de silicio de alta eficiencia requiere de la mejora de estos óxidos conductores transparentes que sirven como electrodos. El TCO más común en esta área es el óxido de estaño impurificado con indio (ITO). El ITO no es estable en los plasmas de H_2 en los que se deposita el silicio amorfo, con lo que no puede ser utilizado como electrodo en dispositivos que involucren este material. Esto lleva a la necesidad de depositar películas estables bajo un plasma de H_2 que sean densas, homogéneas, transparentes y con buena conductividad para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en películas delgadas de silicio. Esto ha aumentado el interés en el ZnO , ya que presenta gran transparencia y aceptable conductividad, lo cual permite el mejor desempeño de las celdas y elevar su eficiencia [27]. Dentro de las ventajas que presenta el ZnO a diferencia de los electrodos como el SnO_2 es que este no se degrada al ser expuesto en un plasma de hidrógeno que es utilizado en el depósito de las películas de silicio amorfo y que los materiales que los componen son abundantes, no tóxicos y de bajo costo. El interés creciente en este material se refleja en la publicación de varios libros recientes dedicados exclusivamente a su estudio [2, 6] o su incidencia en *handbooks* recientes sobre el tema [4, 5].

Desde hace más de 10 años en el Departamento de Materia Condensada y Criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, se viene trabajando en la obtención y estudio de diversos materiales obtenidos por PECVD de las siglas en inglés Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. En general, se ha trabajado en la obtención de materiales dieléctricos (óxidos y nitruros de silicio), los cuales son muy útiles en el aislamiento de circuitos electrónicos y la pasivación de celdas solares, además del silicio polimorfo nanoestructurado, el cual tiene un gran potencial para su aplicación en celdas solares [28-32]. Pero la implementación de estos resultados en un dispositivo requiere de un óxido



conductor transparente apropiado. De este modo el trabajo que se presenta no solo constituye una investigación fundamental de los procesos que ocurren, sino que sería la base de dispositivos optoelectrónicos que se desarrollan en el laboratorio.

Los crecimientos de las películas delgadas se realizan con la técnica de depósito de rocío pirolítico ultrasónico, la cual es muy sencilla, práctica y además económica. Esta técnica se ha empleado en el grupo con anterioridad para el depósito de películas delgadas nanoestructuradas de óxidos conductores iónicos (ZrO_2 y CeO_2) [33, 34]. El desarrollo de este trabajo requiere optimizar los parámetros de crecimiento para la obtención de las películas delgadas que presenten las mejores propiedades optoelectrónicas. Se parte de una película delgada obtenida con relación metanol-agua 110:20 ml respectivamente, y se modificará la relación agua metanol y el tiempo de envejecimiento de la solución para analizar la influencia que tienen estos parámetros en las propiedades optoelectrónicas de las películas obtenidas.



IV. HIPÓTESIS

- 1- A partir de los reactivos utilizados para la síntesis y con la técnica utilizada para el crecimiento de las películas delgadas, se pueden obtener películas delgadas nanoestructuradas de óxido de zinc impurificadas con aluminio, con espesor controlado.

- 2- Variando la cantidad de agua y metanol que se utiliza como disolvente de la disolución que se va a nebulizar, esperamos ver un cambio en las propiedades eléctricas y físicas del material como son:
 - a) Conductividad y resistividad eléctrica
 - b) Morfología del material
 - c) Transparencia del material

Lo cual permitirá obtener materiales con propiedades óptimas para la aplicación que se desee.



V. OBJETIVO GENERAL

Valorar la influencia que tiene la relación metanol-agua y el tiempo de envejecimiento de la disolución precursora en la estructura y propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de ZnO:Al depositadas por rocío pirolítico ultrasónico.

VI. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Determinar los parámetros para obtener una disolución precursora estable: efecto de los aditivos, precursores y disolvente.
2. Obtener las condiciones de reacción óptimas para la síntesis de las películas.
3. Determinar el efecto del envejecimiento en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas obtenidas.
4. Determinar el efecto de la relación metanol-agua en el depósito de las películas delgadas de ZnO:Al.
5. Determinar cuáles son las películas óptimas para su uso como electrodo en celdas solares.



VII. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el depósito de las películas delgadas de ZnO:Al, se preparó una disolución de acetilacetonato de zinc (acacZn) 0.15M y acetilacetonato de aluminio (acacAl) 0.06M.

Reactivos utilizados:

- Acetilacetonato de aluminio, $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Marca. Aldrich Chemistry. 99%
CAS: 13963-57-0
Toxicidad: puede presentar irritación en piel, ojos y vías respiratorias al ser expuesto directamente. Tóxico por ingestión.
- Acetilacetonato de zinc hidratado, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Marca. Aldrich Chemistry.
CAS: 108503-47-5
Toxicidad: presenta irritación en ojos al ser expuesto directamente.

Disolventes y aditivos:

- Metanol líquido, ACS (CH_3OH)
Marca. Fermont 99.82%
CAS: 67-56-1
Toxicidad: tóxico al ser ingerido y al ser inhalado en cantidades excesivas.
Altamente inflamable.
- Agua destilada (H_2O).
- Acido acético, ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)
Marca. Sigma-Aldrich 99%
CAS: 64-19-7

VII.1 Depósito de las películas

El equipo para depositar las películas se instala de la siguiente manera. La disolución de partida contenida en un embudo de separación (Figura 13) se va incorporando mediante una manguera hasta el recipiente de vidrio donde se nebuliza. Una vez que la disolución está en este recipiente, se enciende el equipo

ultrasónico (Figura 14), colocándolo en la máxima potencia. Posteriormente se fija el flujo de gas portador, el que empuja la disolución nebulizada por una manguera que la guía hasta un tubo de vidrio que va dirigido hasta el sustrato en donde se va a depositar la película. Este tubo de vidrio lleva además un flujo de gas director que puede modificar la velocidad con que la nube llega al sustrato sin variar el flujo de arrastre (Figura 15).



Figura 13. Embudo contenedor de la disolución de partida.



Figura 14. Formación de la nube de disolución en el equipo ultrasónico.

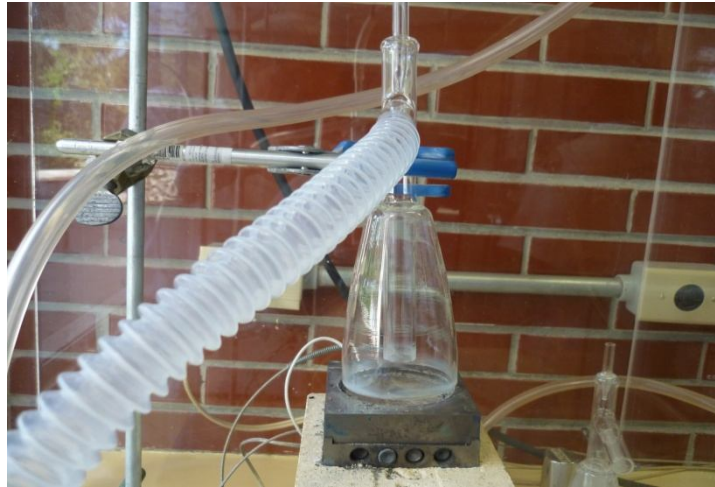


Figura 15. Crecimiento de la película delgada sobre vidrio. Disolución nebulizada dirigida hacia el sustrato donde se deposita la película.

El sustrato en donde se depositaron las películas delgadas es de vidrio. Antes de realizar el depósito las piezas de vidrio usadas en el depósito se someten con un tratamiento de limpieza en tres etapas, las cuales son: limpieza en ácido clorhídrico para evitar tener compuestos de sales pegadas u óxidos de metales, limpieza en alcohol isopropílico para evitar el acumulamiento de grasa y limpieza con agua para quitar polvos y los disolvente utilizados. El sustrato se limpió con tricloroetileno, acetona, agua destilada y alcohol isopropílico para quitar grasa, disolventes y restos de humedad.

VII.2 Materiales y equipo

Para la limpieza del sustrato se utilizó un equipo de ultrasonido Sonicador Branson 1510 UNAM. Para pesar las cantidades correspondientes de los reactivos (acacZn) y (acacAl) se utilizó una balanza Core Balance Adam CQT251 con un máximo de 250gx0.1g. Para preparar la disolución se utilizó un agitador y calentador Thermo scientific Cimarec, modelo No SP131325. Como sustrato se utilizaron vidrios portaobjetos, que fueron cortados a la medida del baño de estaño que se utilizó durante el depósito. Se utilizó un baño de estaño para poder colocar el sustrato a la temperatura requerida y lograr un mejor contacto térmico del calentador con el sustrato. Para nebulizar la disolución se utilizó un nebulizador ultrasónico Nebucor Nebulizador E-505.



Para calentar el baño de estaño y llegar a las temperaturas que requerimos, se adaptó un termopar K, el cual está controlado por un controlador de temperatura Watlow Series 965. Para controlar los flujos de gas portador y director se utilizó una compresora de aire Goni Spray gun modelo 975 3.5 HP y dos flujómetros marca GI Instruments. El material de vidrio que se utilizó para la preparación de la disolución es marca Kimax.

VII.3 Condiciones para el crecimiento de las películas

Preparación de la disolución

Se pesaron 5.2g de acetilacetato de zinc y 2.4g de acetilacetato de aluminio. Los reactivos sólidos se encuentran en forma de polvos y se agregan poco a poco a una disolución metanol-agua que se encuentra en la proporción buscada en cada caso. Esta disolución se mantiene con agitación constante y a una temperatura de 40°C. Durante la adición de los reactivos sólidos en polvo, principalmente al agregar el acacZn , se fueron agregando gotas de ácido acético para mejorar la solubilidad de éste en la disolución. La cantidad final de ácido acético agregado fue de 1 ml. La disolución se dejó en agitación durante un tiempo de 20 minutos. Finalmente la disolución se ve translúcida y sin la presencia de reactivos sin disolver. Se mencionan los detalles particulares de cada sesión de crecimiento.

1ra Sesión de crecimiento (6 muestras sobre vidrio). La disolución en este caso consistió en una mezcla metanol-agua que se encuentra en proporción de 110:20 ml respectivamente. Para este experimento se fijó el tiempo de depósito (20 minutos), el flujo de gas director se varió en valores de 20, 30 y 40 u.a. respectivamente y el flujo del gas portador se mantuvo a 20 u.a, mientras la temperatura se varió para obtener las muestras 4-1, 4-2, 4-3 a 500°C, y las muestras 4-4, 4-5, 4-6 a 550°C.

2da Sesión de crecimiento (6 muestras sobre vidrio). La disolución en este caso consistió en una mezcla metanol-agua que se encuentra en proporción de 110:20 ml respectivamente. Para este experimento se fijó la temperatura de



depósito en 500°C, el flujo de arrastre en 50 u.a. y el flujo del gas portador en 20 u.a. El tiempo se varió para obtener las muestras I5-0 a 5 min, I5-1 a 10 min, I5-2 a 15 min, I5-3 a 20 min, I5-4 a 25 min e I5-5 a 30 min.

3ra Sesión de crecimiento (6 muestras). La disolución en este caso consistió en una mezcla metanol-agua que se encuentra en proporción de 110:20 ml respectivamente. Para este experimento se dejó en envejecimiento una cantidad de disolución de la segunda sesión de crecimiento por un tiempo de 7 días y se realizaron los depósitos con las mismas condiciones. Esta disolución se agitó durante un tiempo de 10 minutos a temperatura ambiente antes de comenzar con el depósito. Se fijó la temperatura de depósito en 500°C, el flujo de gas director se fijó a 50 u.a. y el flujo del gas portador a 20 u.a. El tiempo se varió para obtener las muestras 16-0 a 5 min, 16-1 a 10 min, 16-2 a 15 min, I6-3 a 20 min, I6-4 a 25 min e 16-5 a 30 min.

4ta Sesión de crecimiento (6 muestras). A la disolución inicial se quitaron 10 ml de metanol y se agregaron 10 ml más de agua de modo que la disolución metanol-agua se encuentra en proporción de 100:30 ml respectivamente. En este experimento se fijó la temperatura en 500°C, el flujo de arrastre a 50 u.a. y el flujo del gas portador a 20 u.a, mientras el tiempo se varió para obtener las muestras I8-0 a 30 min, I8-1 a 25 min, I8-2 a 20 min, I8-3 a 15 min, I8-4 a 10 min e I8-5 a 5 min.

5ta Sesión de crecimiento (6 muestras). A la disolución inicial se agregaron 10 ml de metanol y se quitaron 10 ml de agua de modo que la disolución metanol-agua se encuentra en proporción de 120:10 ml respectivamente. Para este experimento se fijó la temperatura en 500°C, el flujo de gas director a 50 u.a. y el flujo del gas portador a 20 u.a, mientras el tiempo se varió para obtener las muestras I9-0 a 30 min, I9-1 a 25 min, I9-2 a 20 min, I9-3 a 15 min, I9-4 a 10 min e I9-5 a 5 min.



Todas las películas delgadas se guardaron en bolsa de plástico individualmente y se guardó con el nombre de muestra asignado de acuerdo a las condiciones de su crecimiento. Para su caracterización se tomaban de la bolsa y se regresaban a la misma bolsa.

La caracterización de las películas delgadas de ZnO:Al se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Los equipos que se utilizaron son los siguientes:

- Equipo de difracción de rayos X
Marca. Bruker. Modelo. D8 Advance
 $\text{Cu}_{k\alpha}$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$
- Equipo de microscopía de fuerza atómica
Marca. JEOL Modelo. JSPM-4210
Scanning Probe Microscope
Modelo de puntas. NSC12 (Nitruro de Silicio)
- Equipo de UV-Visible
Marca. Unicam Modelo. UV300
Lámpara Tungsteno Rango. 300 nm - 1100 nm



Tabla 1. Resumen de las condiciones para el depósito de películas delgadas, en cada sesión de crecimiento

Identificación de las muestras	Flujos de gas	Relación metanol - agua	Tiempo que duró el depósito	Tiempo de reposo de la disolución
4-1, 4-2, 4-3	Gas portador: 20ua Gas director: 20, 30 y 40ua respectivamente Temperatura: 500°C	110:20 ml	20 minutos	No reposó
4-4, 4-5, 4-6	Gas portador: 20ua Gas director: 20, 30 y 40ua respectivamente Temperatura: 550°C	110:20 ml	20 minutos	No reposó
I5-0, I5-1, I5-2, I5-3, I5-4, I5-5	Gas portador: 20ua Gas director: 50ua Temperatura: 500°C	110:20 ml	5,10,15,20,25 y 30 minutos respectivamente	No reposó
I6-0, I6-1, I6-2, I6-3, I6-4, I6-5	Gas portador: 20ua Gas director: 50ua Temperatura: 500°C	110:20 ml	5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos respectivamente	Durante 7 días
I8-5, I8-4, I8-3, I8-2, I8-1, I8-0	Gas portador: 20ua Gas director: 50ua Temperatura: 500°C	100:30 ml	5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos respectivamente	No reposó
I9-5, I9-4, I9-3, I9-2, I9-1, I9-0	Gas portador: 20ua Gas director: 50ua Temperatura: 500°C	120:10 ml	5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos respectivamente	No reposó

La relación molar de Al^{3+} : Zn^{2+} en la disolución preparada para todas las sesiones de crecimiento descritas se encuentra en una proporción aproximada de 2:5 respectivamente.

VIII. RESULTADOS

Se muestran a continuación las películas depositadas, los datos obtenidos por medio de las diferentes técnicas de caracterización y la tendencia de los resultados por medio de gráficas.

VIII.1 Primera sesión de crecimiento. Temperatura a 500°C y 550°C (relación metanol-agua 110:20 ml respectivamente)

Se depositaron películas delgadas con identificación de muestra 4-1, 4-2, 4-3 a 500°C, y las muestras 4-4, 4-5, 4-6 a 550°C.

Imagen de las películas depositadas

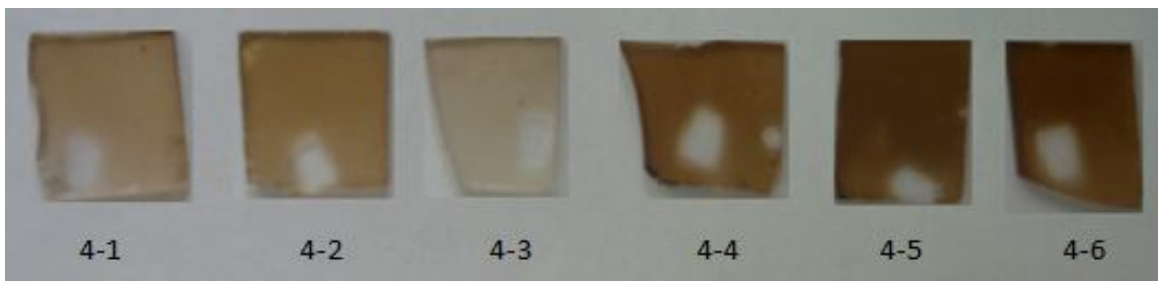


Figura 16. Imagen de las películas depositadas a 500°C y 550°C. Las muestras 4-1, 4-2 y 4-3 se depositaron a 500°C; Las muestras 4-4, 4-5 y 4-6 se depositaron a 550°C.

Se puede observar que las películas depositadas a 500°C (4-1, 4-2, 4-3) presentan mejor transparencia en comparación con las películas depositadas a 550°C (4-4, 4-5, 4-6) (Figura16).

Gráficas de espesor y resistividad del material depositado por 20 minutos

Vemos en las siguientes gráficas que el espesor de las películas depositadas a 500°C y 550°C no lleva una tendencia de aumento conforme se aumenta el flujo del gas director. Se presentan espesores con magnitud mayor a 1µm (Figura 17 A y B).

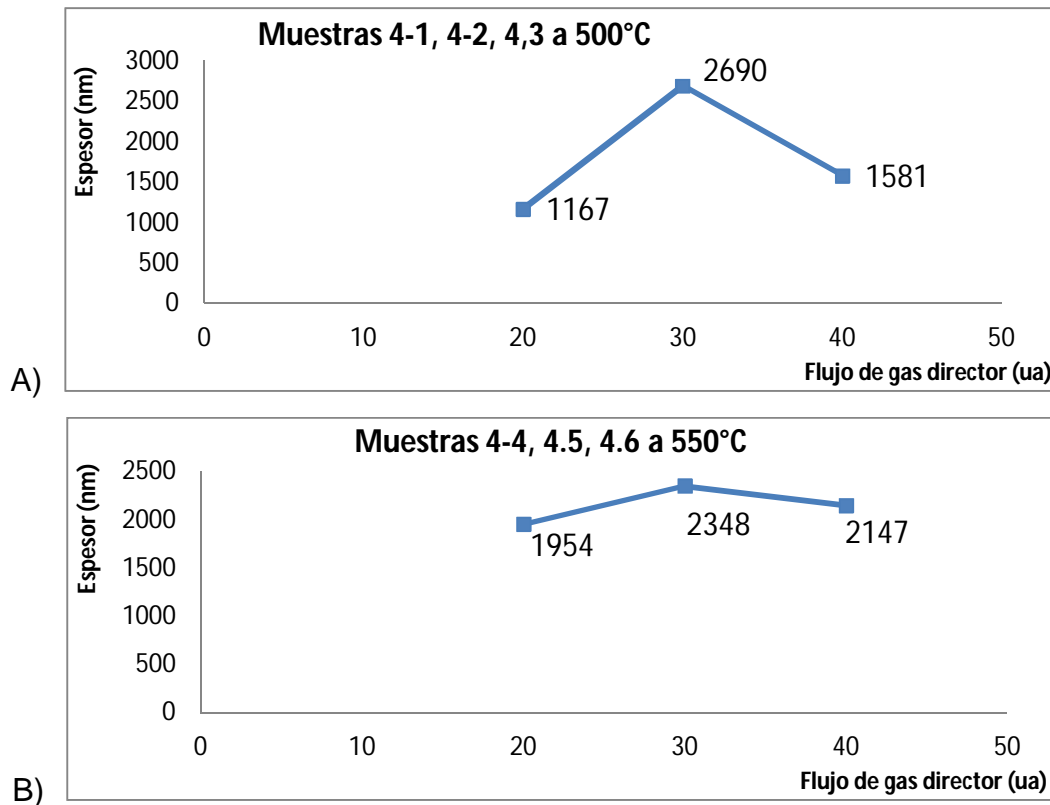
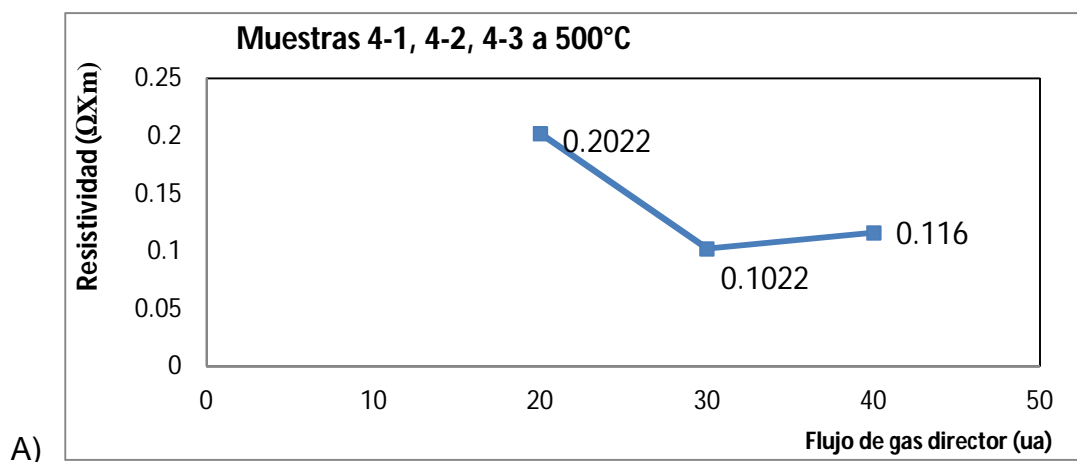
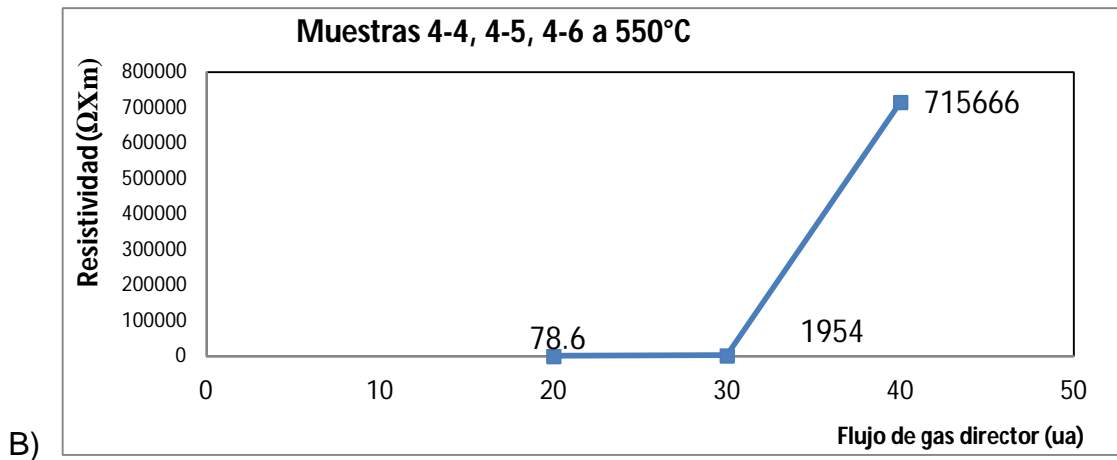


Figura 17. Grafica de espesor de las muestras 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5 y 4-6. Espesor de las muestras depositadas a (A) 500°C y (B) 550°C por 20 minutos.

En las gráficas de resistividad vs flujo de gas director (Figura 18 A y B) se observa que los resultados que presentan las muestras depositadas a 500°C están en un orden de 10^{-1} Ohm x m, mientras que las muestras depositadas a 550°C presentan valores de resistividad muy altos.





B)

Figura 18. Resistividad de las muestras 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5 y 4-6 depositadas a (A) 500°C y (B) 550°C por 20 minutos.

La figura 19 muestra los resultados de transmitancia de las muestras de la primera sesión de crecimiento.

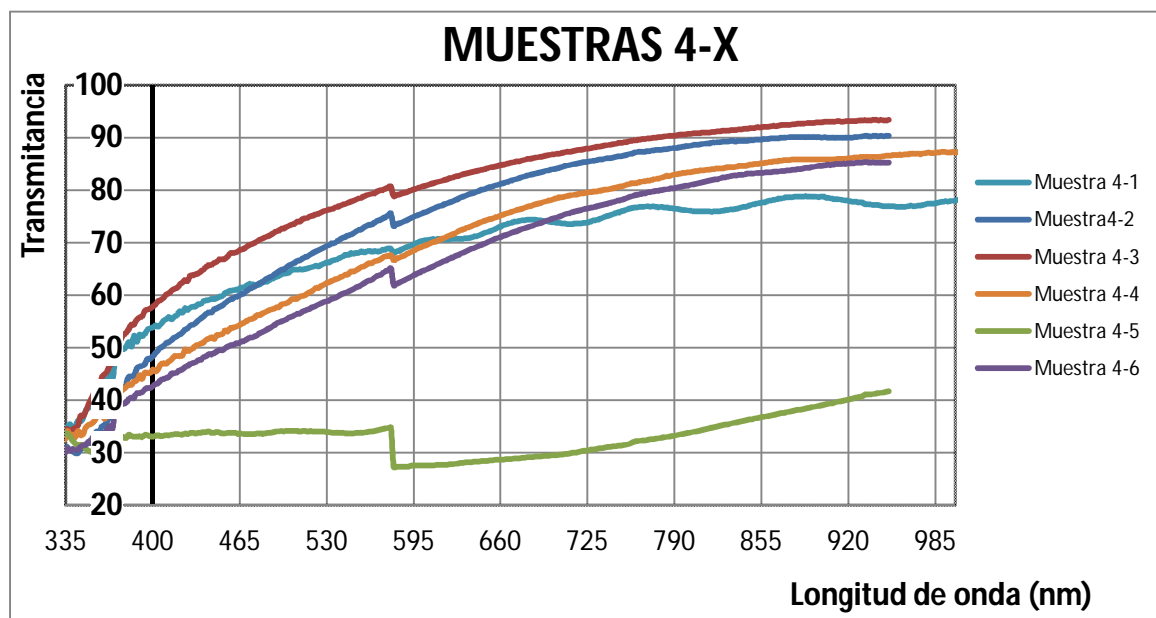


Figura 19. Transmitancia de las muestras 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5 y 4-6.

Podemos observar que las películas depositadas presentan valores bajos de transmitancia menores a 80% en la región que va de 400 a 600 nm de longitud de onda del espectro UV-Vis. La región que va de 800 nm hasta 985 nm tiene un porcentaje de transmitancia mayor a 80% (Figura 19).

VIII.2 Segunda sesión de crecimiento (relación metanol-agua 110:20 ml respectivamente)

Se depositaron películas delgadas con identificación de muestra: I5-5 a 30 min, I5-4 a 25 min, I5-3 a 20 min y I5-2 a 15 min, I5-1 a 10 min y I5-0 a 5 min. Estas películas fueron depositadas a 500°C y con parámetros de crecimiento fijos: flujo de gas portador 20 u.a. y flujo de gas director 50 u.a.

Imagen de las películas depositadas

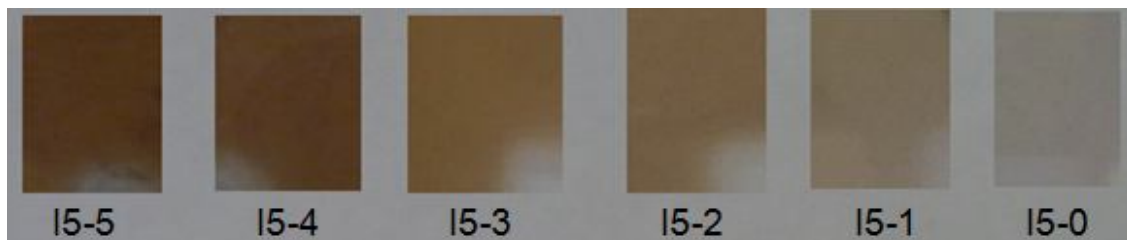


Figura 20. Imagen de las películas I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 e I5-0 depositadas cambiando el tiempo de depósito. El tiempo de depósito varía en forma descendiente 30, 25, 20, 15, 10 y 5 minutos de izquierda a derecha.

Se puede observar que a medida que disminuye el tiempo de depósito, la película presenta mayor transparencia. A pesar de que en la imagen mostrada para la película depositada en un mayor tiempo se ve oscura, presenta transmitancia mayor a 60% en la región del UV-Vis (Figura 21).

Gráficas de los resultados registrados para transmitancia, espesor y resistividad de las películas del segundo crecimiento

La figura 21 muestra los valores de transmitancia de las muestras depositadas a diferentes tiempos. Podemos observar que las muestras depositadas a cortos tiempos presentan mayor transmitancia en una región mayor del espectro UV-Vis (Figura 21).

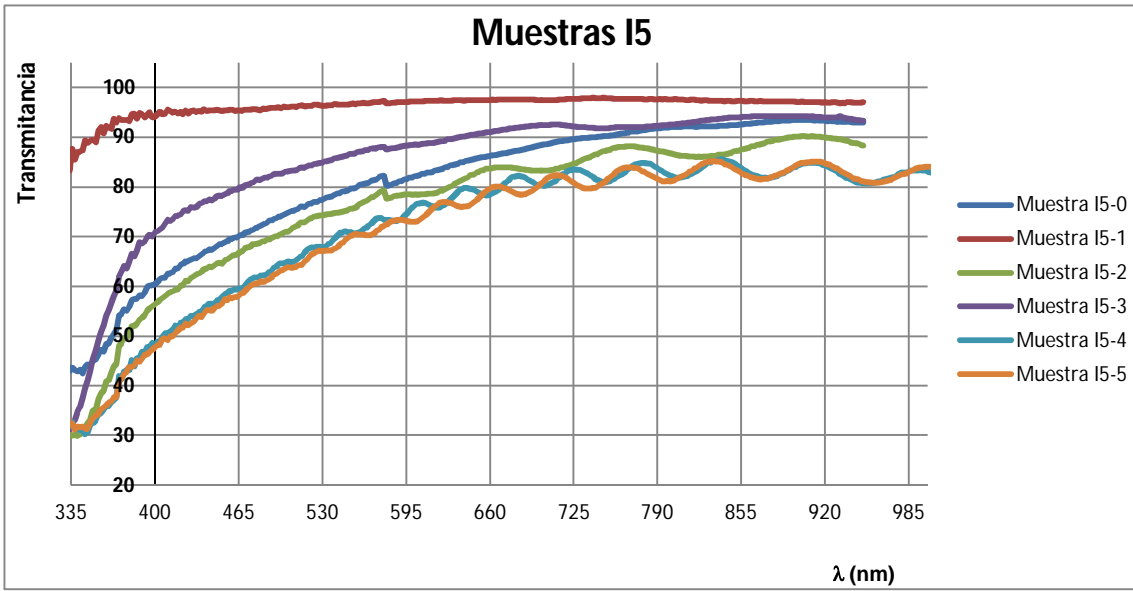


Figura 21. Transmitancia de las muestras I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 y I5-0 depositadas en la segunda sesión de crecimiento.

La figura 22 presenta la tendencia de los valores constantes de transmitancia para las distintas muestras.

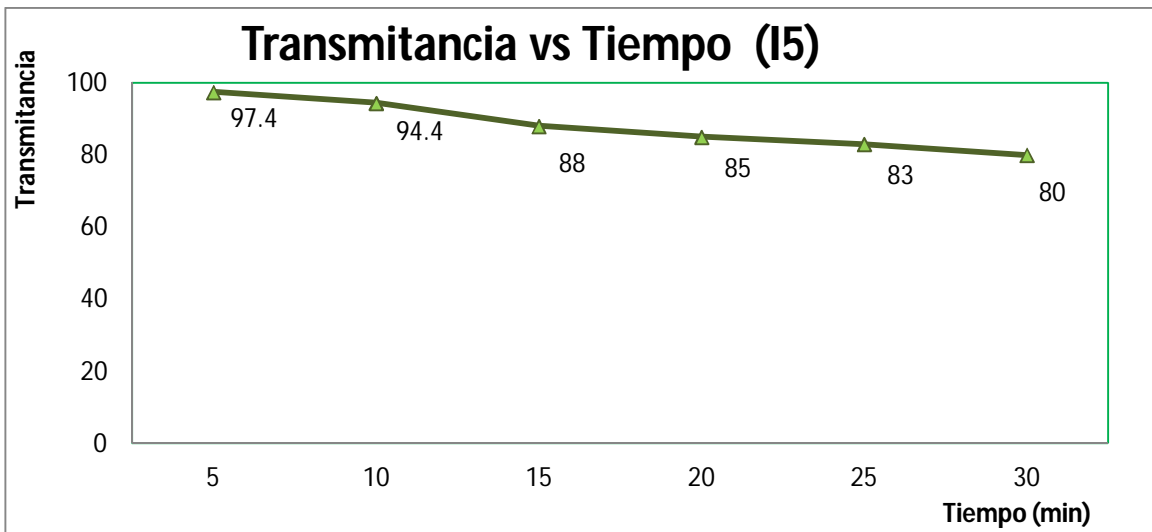


Figura 22. Variación de la transmitancia con el tiempo de depósito de las películas I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 y I5-0.

La figura 23 presenta la variación del espesor (nm) a los distintos tiempos de crecimiento.

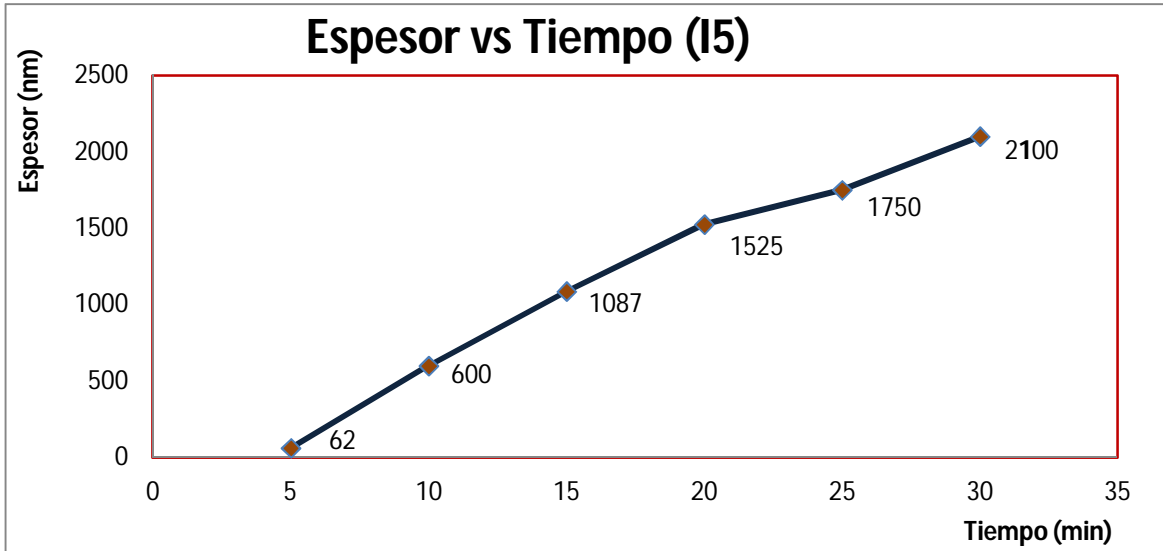


Figura 23. Valores de espesor vs tiempo de depósito de las películas I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 y I5-0.

Podemos observar que los espesores de las películas van aumentando conforme aumenta el tiempo de depósito. Cuanto mayor es el tiempo de depósito mayor es el espesor obtenido (Figura 23). Este es un resultado típico del crecimiento por rocío pirolítico.

La figura 23 muestra la gráfica de los valores de resistividad ($\Omega \times m$) obtenidos para las películas depositadas a diferentes tiempos (Figura 24).

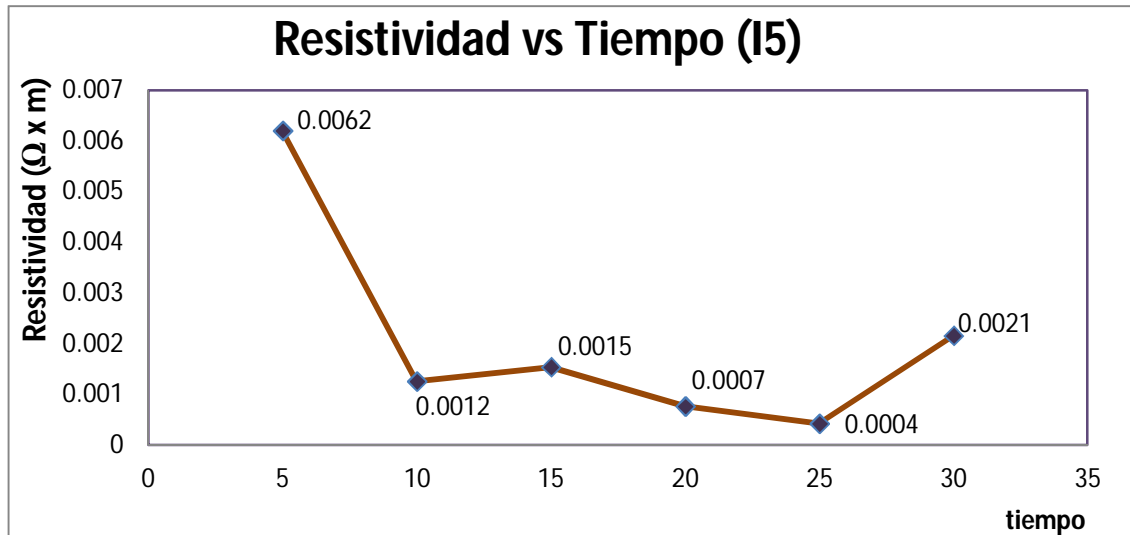


Figura 24. Valores de resistividad vs tiempo de depósito de las películas I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 y I5-0.

En la gráfica podemos observar que la resistividad para estas muestras depositadas va del orden en magnitud de 10^{-3} a 10^{-4} Ohm X m. La película depositada durante 5 minutos y la película depositada durante 30 minutos tienen los más altos valores de resistividad. Las películas depositadas a 10 y 15 minutos tienen los valores de resistividad intermedios en magnitud que va del orden de 10^{-3} Ohm X m. Por otro lado, las películas depositadas a tiempos de 20 y 25 minutos presentan valores de resistividad más bajos, que van en un orden de magnitud de 10^{-4} Ohm X m (Figura 24).

Imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM)

La figura 25 presenta una imagen de AFM de la película depositada durante un tiempo de 30 minutos.

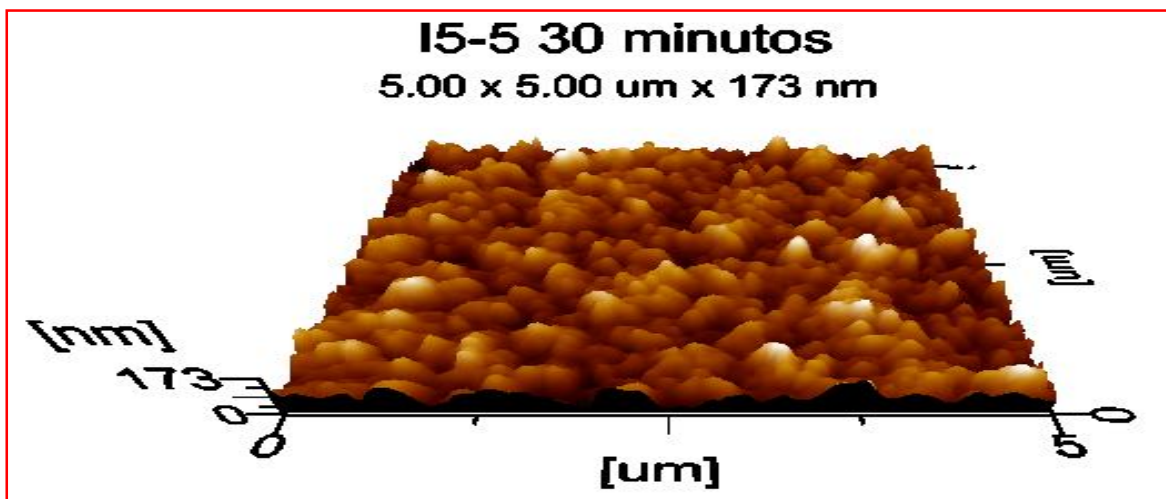


Figura 25. Imagen de AFM de la película I5-5 crecida por 30 minutos.

Podemos observar la morfología de la película depositada. Se puede ver que la muestra es policristalina con tamaño de grano menor a 500nm. La película no es lisa y tienen rugosidad cuadrática media de $RMS = 22.8$ nm.

La figura 26 muestra una imagen de AFM de la película delgada depositada durante un tiempo de 5 minutos.

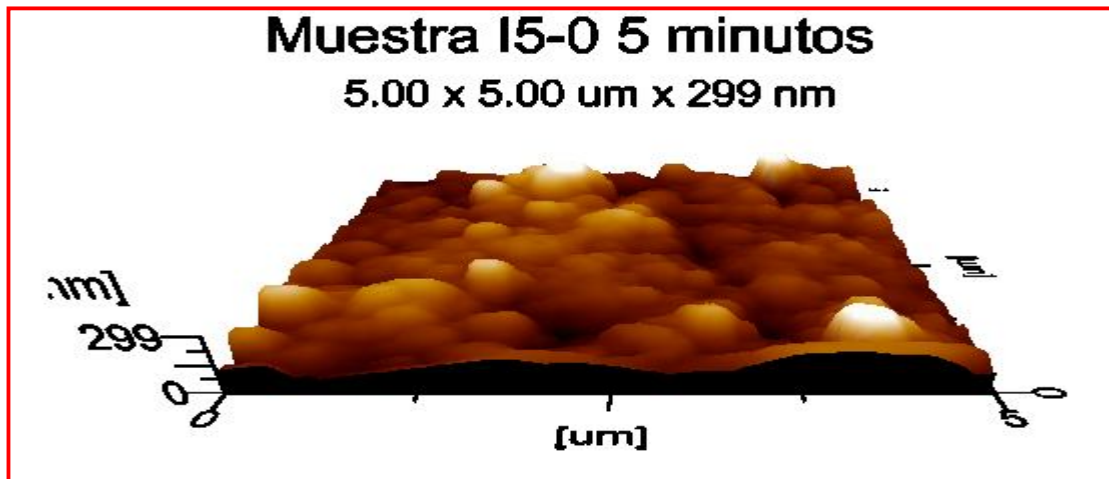


Figura 26. Imagen de AFM de la película I5-5 crecida por 5 minutos.

Podemos observar que el crecimiento de la película no es uniforme, el tamaño de los granos que forman la película cambia, alcanzando valores superiores a $1 \mu\text{m}$ (Figura 26). La rugosidad media cuadrática es $\text{RMS} = 42.2 \text{ nm}$.

Difractograma de rayos X

La figura 27 muestra los difractogramas de las muestras depositadas al mayor y menor tiempo en color rojo y azul, respectivamente.

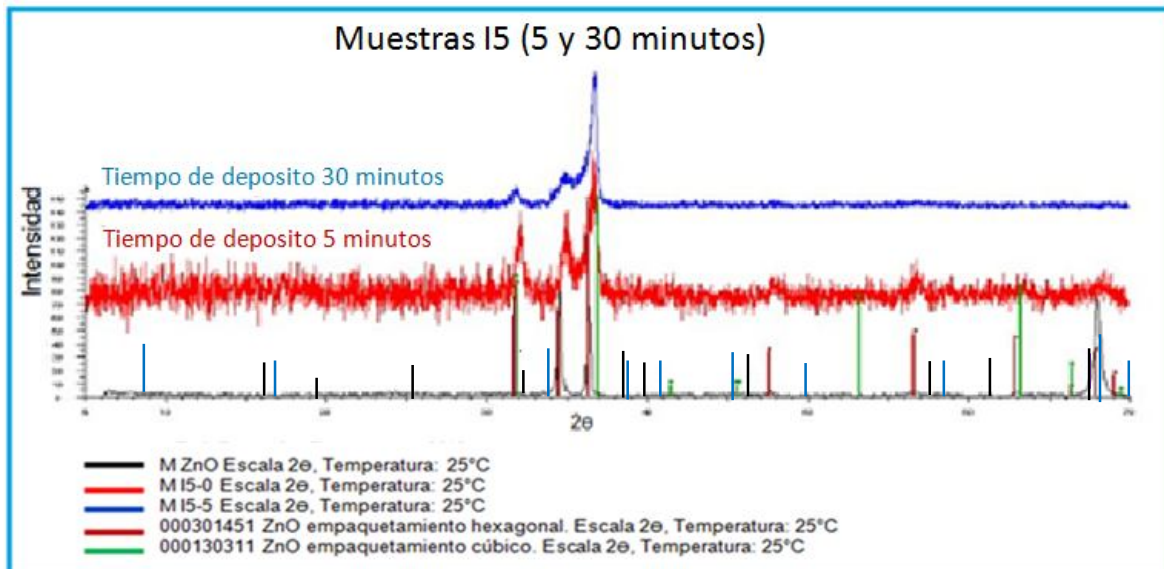


Figura 27. Difractogramas de las muestras I5-0 e I5-5 depositadas por 5 y 30 minutos. En la gráfica se muestran las diferentes formas de empaquetamiento del ZnO: En verde las señales propias ZnO cúbico, en rojo las señales del ZnO hexagonal. También se muestran las señales pertenecientes a Al_2O_3 : En negro el empaquetamiento cúbico y en azul el empaquetamiento hexagonal.

Podemos ver que las 2 muestras presentan picos grandes que pueden asociarse a las fases cúbica y hexagonal del óxido de zinc. Los picos están mejor definidos para las muestras crecidas por 5 minutos pertenecientes al empaquetamiento hexagonal. Se indican también las señales correspondientes al Al_2O_3 en sus formas de empaquetamiento cúbico (señales en negro) y hexagonal (señales azules). Se observa que aunque hay picos de difracción correspondientes al Al_2O_3 que coinciden con los picos pertenecientes al ZnO, no se observan los picos característicos más intensos del Al_2O_3 . Esto nos lleva a la conclusión de que, al menos dentro de la resolución del equipo, no hay segundas fases presentes en la película

VIII.3 Tercera sesión de crecimiento (relación metanol-agua 110:20 ml respectivamente), disolución reposada durante 7 días

La disolución que se preparó para la segunda sesión de crecimiento se dejó reposar durante una semana y se utilizó para depositar las películas de la tercera sesión de crecimiento. Se depositaron películas delgadas con identificación de muestra: I6-5 a 30 min, I6-4 a 25 min, I6-3 a 20 min, I6-2 a 15 min, I6-1 a 10 min e I6-0 a 5 min. Estas películas fueron depositadas a 500°C y con parámetros de crecimiento fijos: flujo de gas portador 20 u.a. y flujo de gas director 50 u.a.

Imagen de las películas depositadas

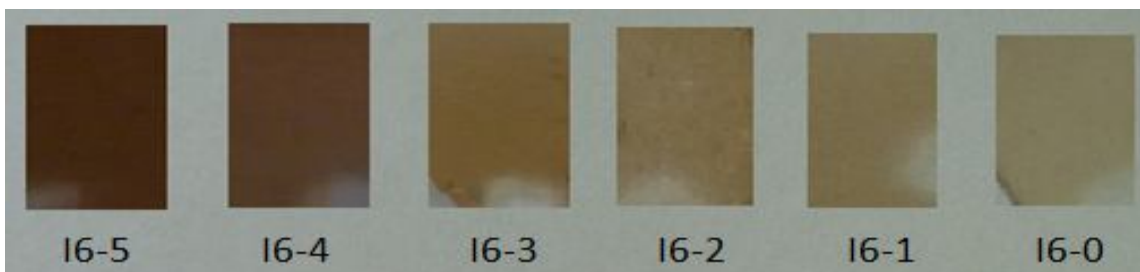


Figura 28 Imagen de las películas I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 e I6-0 depositadas cambiando el tiempo de depósito. El tiempo de depósito varía en forma descendiente 30, 25, 20, 15, 10 y 5 minutos de izquierda a derecha.

En la figura 28 podemos ver las imágenes de las películas depositadas a diferentes tiempos, donde la transparencia aumenta conforme es menor el tiempo de depósito de las películas.

Gráficas de los resultados registrados para transmitancia, espesor y resistividad del material

La figura 29 muestra los resultados de las mediciones de transmitancia para las películas del tercer crecimiento. Se puede observar que casi todas las muestras presentan valores de transmitancia por encima del 60% a longitudes de onda mayores a 600 nm.

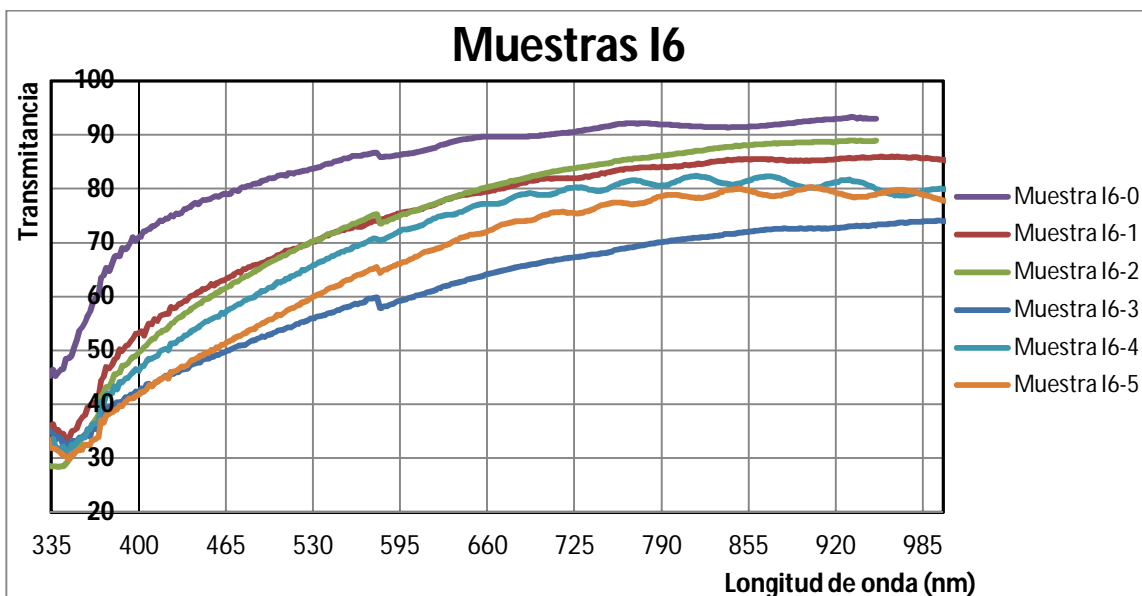


Figura 29 Transmitancia de las muestras I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 y I6-0 de la tercera sesión de crecimiento.

Los mejores valores de transmitancia los presenta la película depositada a un tiempo de 5 minutos, siendo mayores a 80% desde los 465 nm de longitud de onda en la región del espectro UV-Vis (Figura 29).

La figura 30 muestra la tendencia de la transmitancia que presentan las muestras con respecto al tiempo de depósito, tomando el valor más alto de transmitancia de la gráfica anterior.

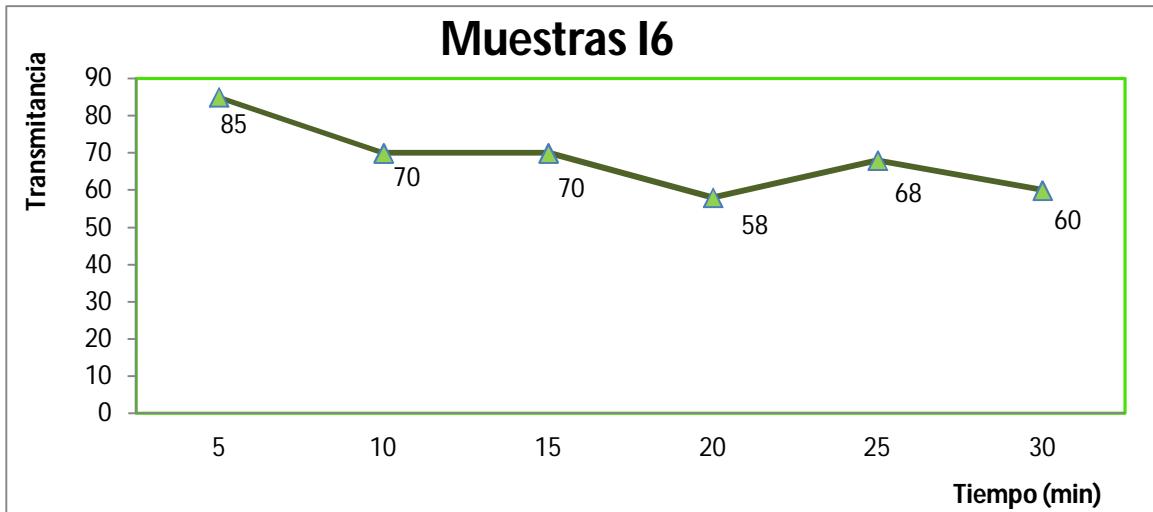


Figura 30. Valores de transmitancia vs tiempo de depósito de las películas I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 e I6-0.

Los valores de transmitancia varían con el tiempo de depósito y la muestra que presenta la menor transmitancia es la que se depositó durante un tiempo de 20 minutos. Se puede ver aun así la tendencia de aumento de transmitancia con la disminución del tiempo de depósito (Figura 30).

La figura 31 presenta una gráfica con los valores de espesor (nm) para las películas depositadas a diferentes tiempos.

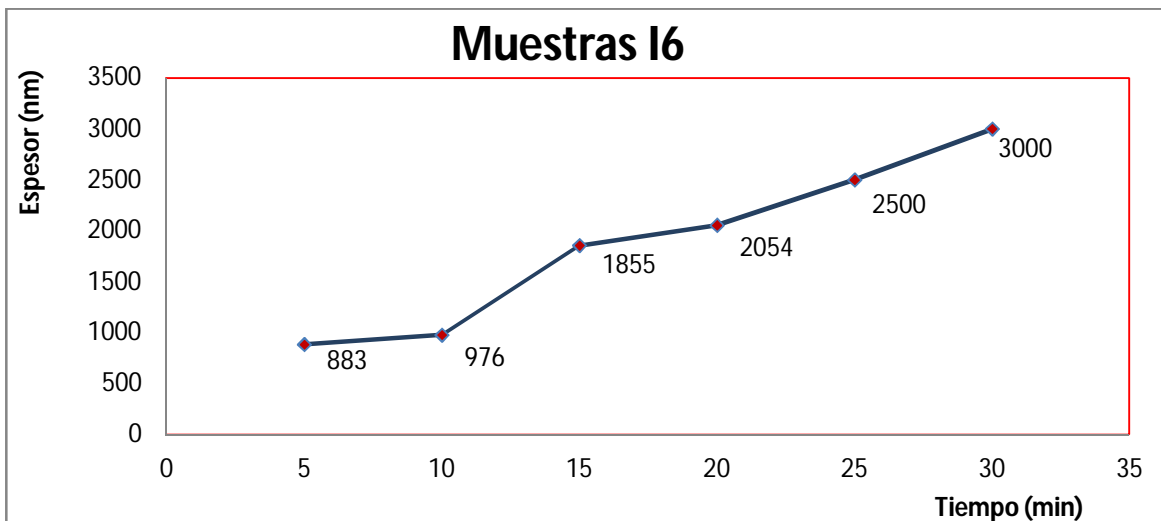


Figura 31. Variación del espesor con el tiempo de depósito de las películas I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 e I6-0.

Podemos ver en la gráfica que el espesor de las películas aumenta conforme aumenta el tiempo de depósito, siguiendo un comportamiento casi lineal (Figura 31).

La figura 32 presenta una gráfica con los valores de resistividad conforme aumenta el tiempo de depósito de cada película. En esta gráfica se puede observar que los valores de resistividad se encuentra en un orden de magnitud que va de 10^{-3} y 10^{-4} Ohm x m.

Vemos que la película depositada a los 20 minutos presenta un valor que está dentro de la magnitud de 10^{-3} (Ohm X m) pero tiene un valor más alto comparado con los valores de los otros tiempos de depósito.

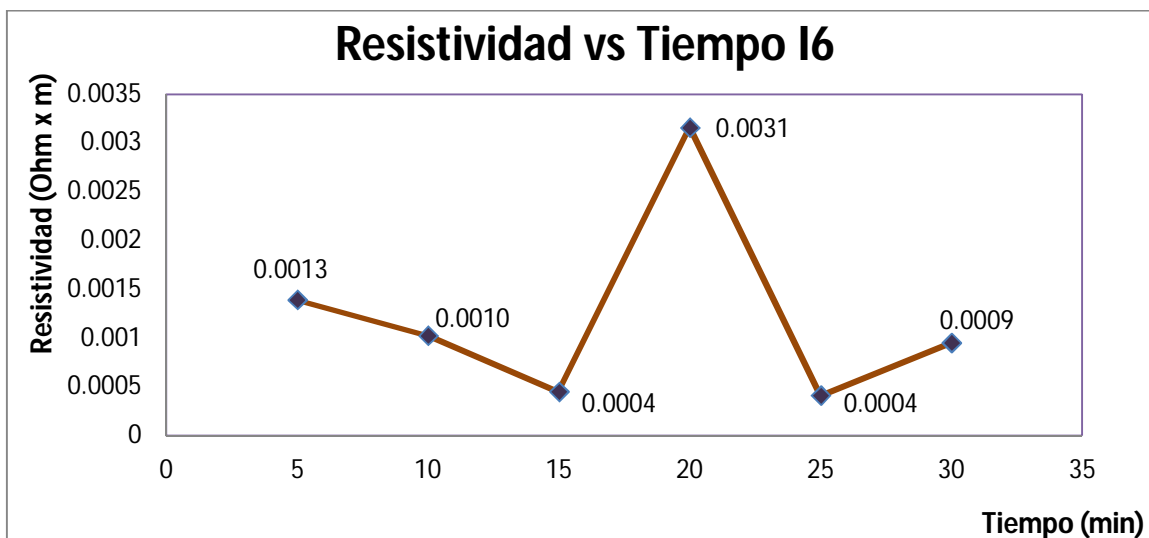


Figura 32. Variación de la resistividad con el tiempo de depósito de las películas I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 y I6-0.

Por otro lado, se observa en la gráfica que los valores más bajos de resistividad, que están en el orden de 10^{-4} (Ohm X m), son aquellos que presentan las películas depositadas a 15 y 25 minutos.

Imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica

La figura 33 muestra una imagen de la muestra I6-5 depositada durante 30 minutos.

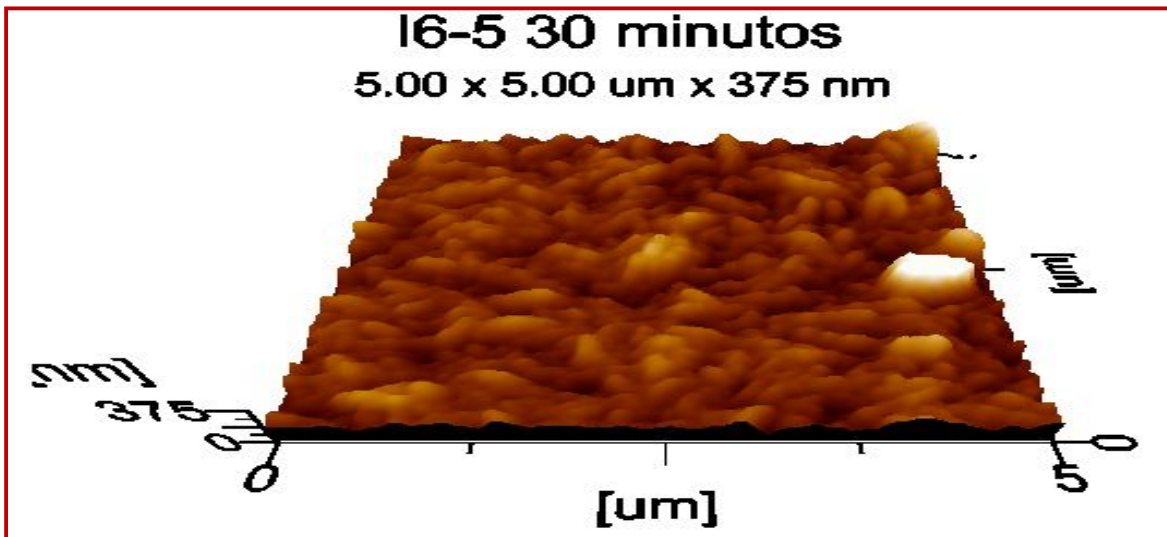


Figura 33. Imagen de AFM de la muestra 16-5.

Se observa que la superficie de la película presenta agregados en forma de “tiras”. Vemos que la película es menos uniforme (Figura 33). Tiene una rugosidad cuadrática media de $\text{RMS} = 36.7 \text{ nm}$.

Del mismo modo, la figura 34 muestra una película depositada en un tiempo de 5 minutos (Figura 34).

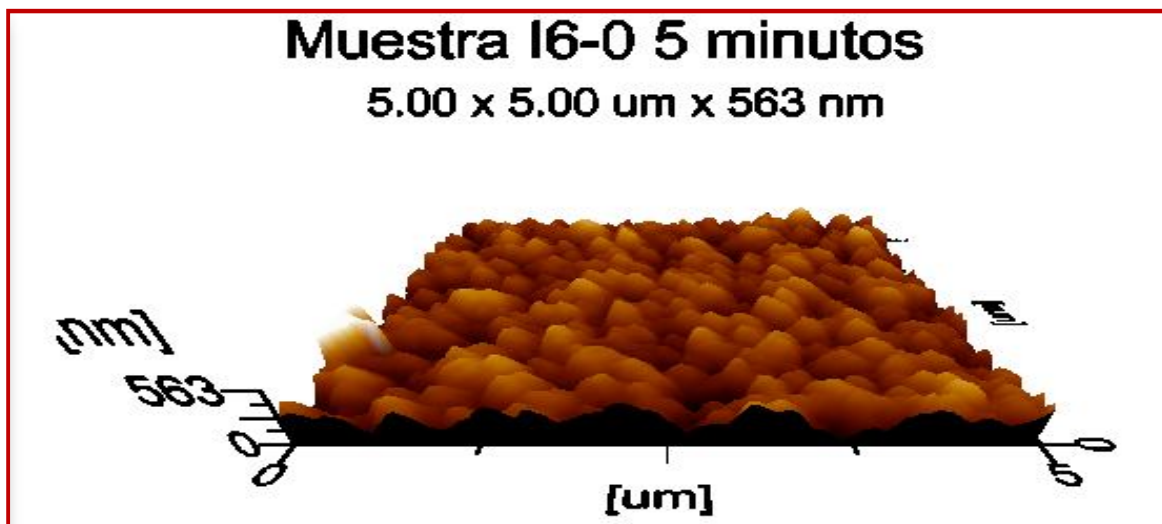


Figura 34. Imagen de AFM de la muestra 16-0.

La película depositada presenta uniformidad y homogeneidad. Podemos observar que el tamaño de grano es uniforme y se presenta un orden en el crecimiento de la película (Figura 34). Tiene una rugosidad de media cuadrática $\text{RMS} = 31 \text{ nm}$.

Difractograma de difracción de rayos X

La figura 35 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras crecidas a 5 y 30 minutos.

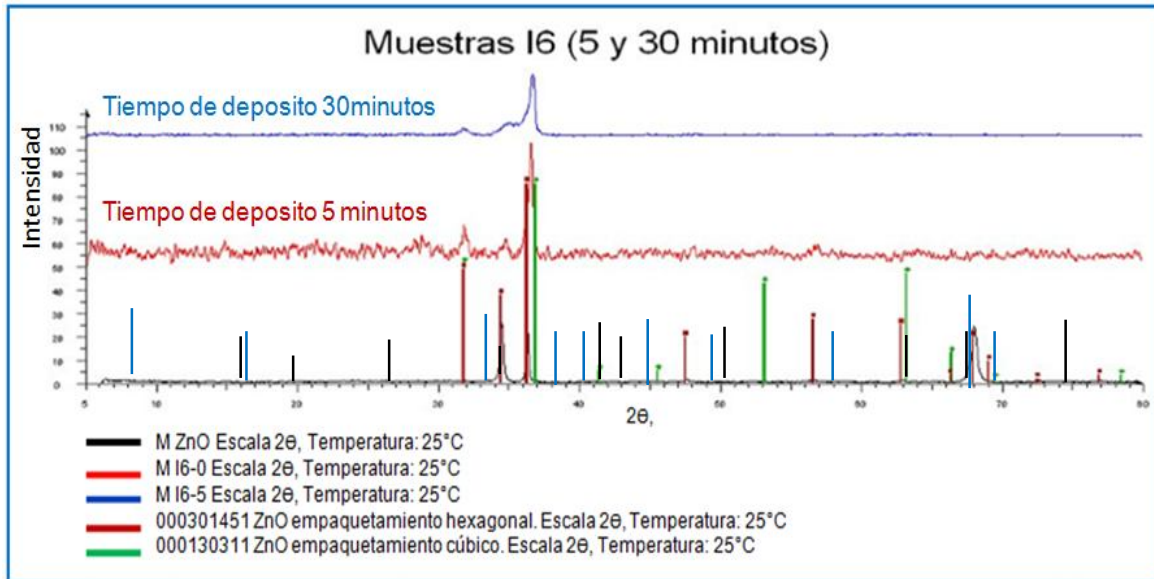


Figura 35. Difractogramas de las muestras crecidas por 5 y 30 minutos. En la gráfica se muestran las diferentes formas de empaquetamiento del ZnO: En verde las señales propias ZnO cúbico, en rojo las señales del ZnO hexagonal. También se muestran las señales pertenecientes a Al₂O₃: En negro el empaquetamiento cúbico y en azul el empaquetamiento hexagonal.

Las señales que presentan las muestras I6 corresponden al empaquetamiento hexagonal del ZnO (Figura 35). Se indican también las señales correspondientes al Al₂O₃ en sus formas de empaquetamiento cúbico (señales negras) y hexagonal (señales azules). Se observa que aunque hay picos de difracción correspondientes al Al₂O₃ que coinciden con los picos pertenecientes al ZnO, no se observan los picos característicos más intensos del Al₂O₃. Esto nos lleva a la conclusión de que, al menos dentro de la resolución del equipo, no hay segundas fases presentes en la película

VIII.4 Cuarta sesión de crecimiento (relación metanol-agua 100:30 ml respectivamente)

Se depositaron películas delgadas con identificación de muestra: I8-0 a 30 min, I8-1 a 25 min, I8-2 a 20 min, I8-3 a 15 min, I8-4 a 10 min e I8-5 a 5 min.

Se preparó la misma cantidad de disolución con 10 ml menos de metanol y se compensó con 10 ml más de agua. Estas películas fueron depositadas a 500°C y con parámetros de crecimiento fijos: flujo de gas portador 20 u.a. y flujo de gas director 50 u.a. (Figura 36).

Imagen de las películas depositadas

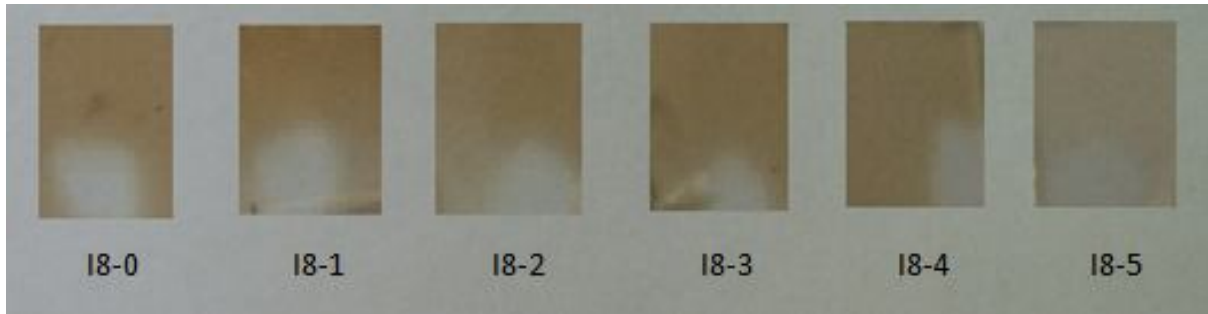


Figura 36. Imagen de las películas I8-0, I8-1, I8-2, I8-3, I8-4 y I8-5 depositadas cambiando el tiempo de depósito. El tiempo de depósito varía en forma descendiente 30, 25, 20, 15, 10 y 5 minutos de izquierda a derecha.

En las imágenes observamos que las muestras permiten el paso de la luz y casi no hay variación entre las muestras depositadas a 30 minutos con las de 10 y 15 minutos. La película depositada en un tiempo de 5 minutos presenta mayor transparencia que las otras películas (Figura 36).

Gráficas de los resultados registrados para transmitancia, espesor y resistividad del material

Se muestra a continuación los datos de transmitancia en la región del UV-Vis para las películas depositadas a diferentes tiempos (Figura 37).

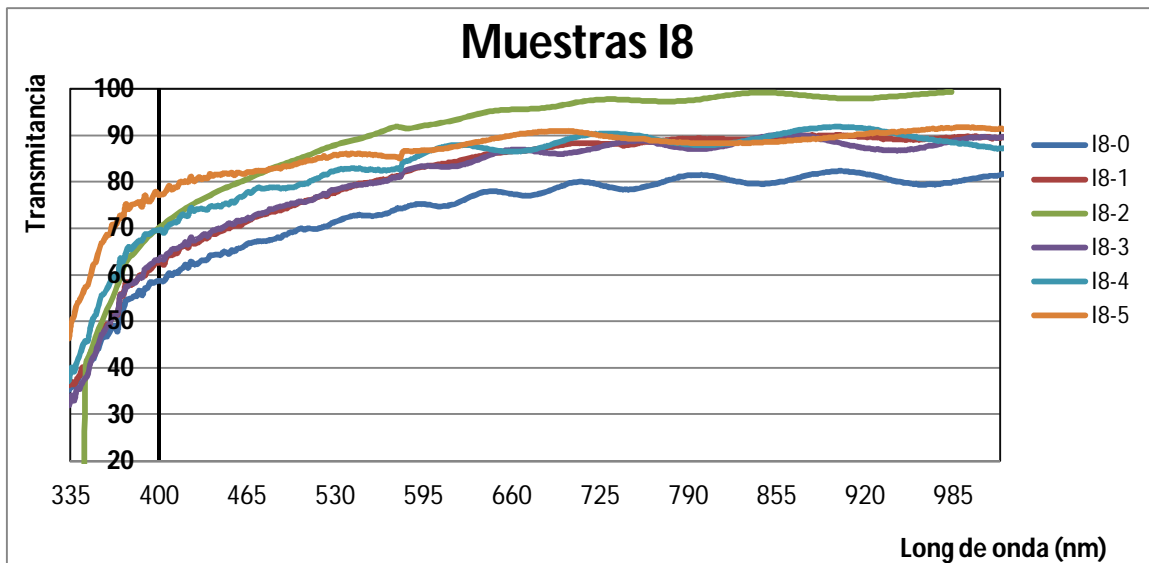


Figura 37. Transmitancia de las muestras I8-0, I8-1, I8-2, I8-3, I8-4, e I8-5 de la cuarta sesión de crecimiento.

Se observa que todas las muestras presentan transmitancia mayor al 70% a longitudes de onda mayores a 530 nm. La mayoría de las muestras presentan transmitancia mayor al 80% en una zona amplia de la región UV-Vis. Podemos observar que las películas no presentan un orden creciente de valores de transmitancia conforme lo llevarían teóricamente con los distintos tiempos de depósito pero si se encuentran muy cercanos (Figura 37).

La figura 38 muestra la tendencia de la transmitancia de las películas con el aumento del tiempo de depósito.

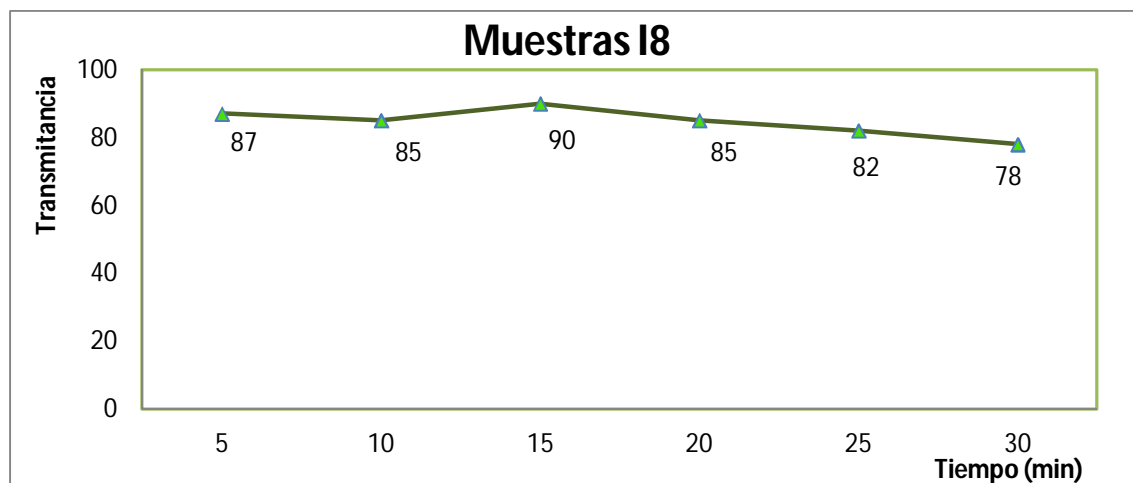


Figura 38. Valores de transmitancia vs tiempo de depósito de las películas I8-1, I8-2, I8-3, I8-4, y I8-5.

Observamos que la transmitancia alcanza valores que están sobre el 80% de transmitancia en prácticamente todas las películas y los valores máximos no varían demasiado entre ellas. La muestra que presenta valores más bajos de transmitancia es la muestra que se depositó en un tiempo de 30 minutos (Figura 38).

Se presenta la gráfica de espesor de las películas depositadas a los diferentes tiempos (Figura 39).

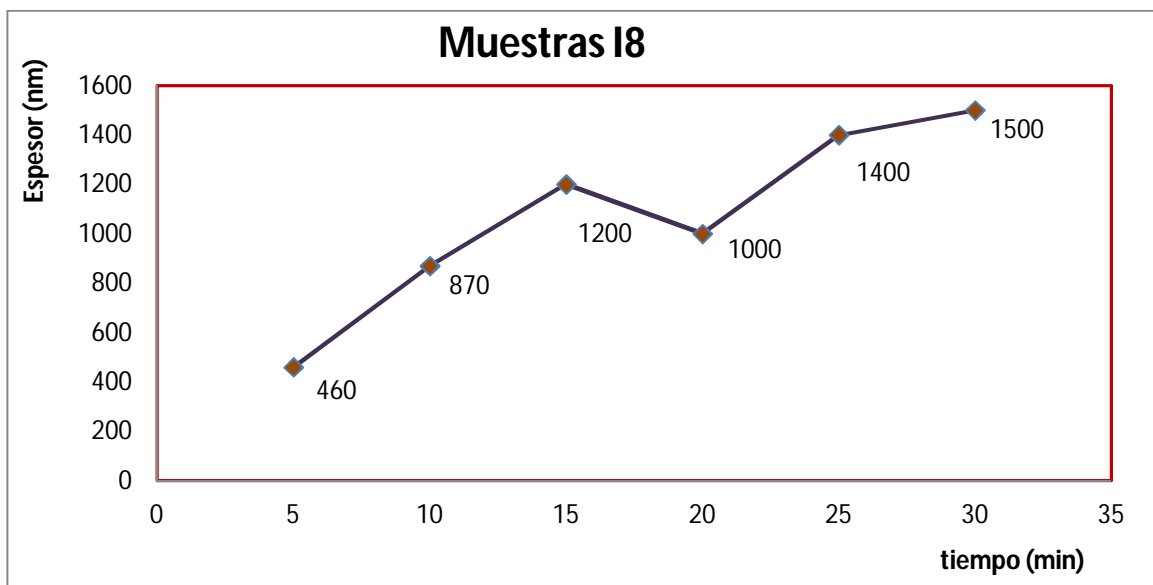


Figura 39. Variación del espesor con el tiempo de depósito de las películas I8-0, I8-1, I8-2, I8-3, I8-4, e I8-5.

Podemos observar que la magnitud de espesor de las películas depositadas va aumentando conforme aumenta el tiempo de depósito. Solo la que se depositó en un tiempo de 20 minutos muestra una desviación de este comportamiento (Figura 39).

La figura 40 muestra la variación de los valores de resistividad ($\text{Ohm} \times \text{m}$) en las películas depositadas a diferentes tiempos.

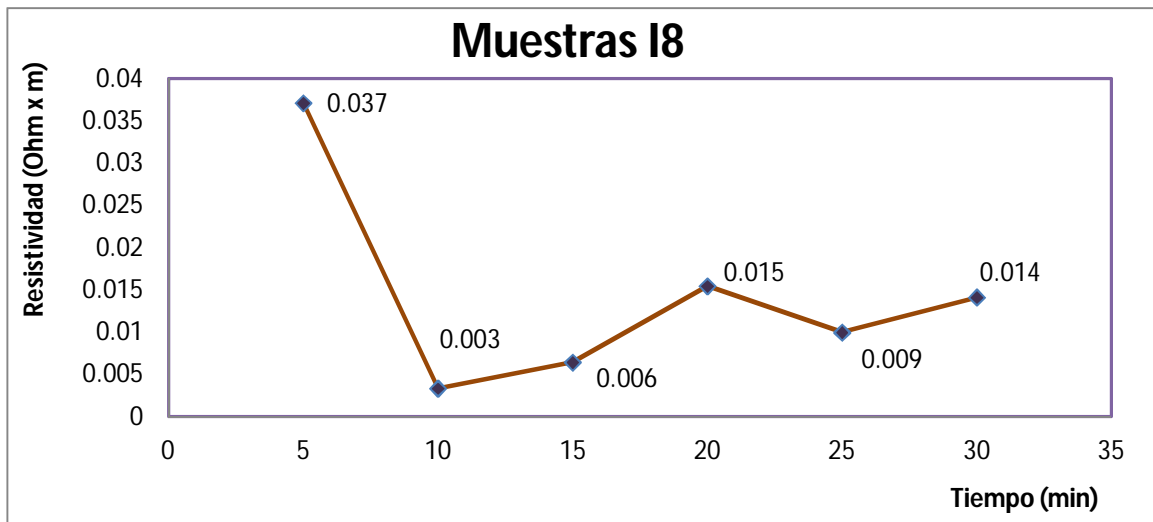


Figura 40. Variación de la resistividad con el tiempo de depósito de las películas I8-1, I8-2, I8-3, I8-4, e I8-5.

Podemos observar en la gráfica que los valores de resistividad de las películas van del orden de magnitud de 10^{-2} a 10^{-3} Ohm x m. Las películas depositadas a tiempos de 10 y 15 minutos presentan los valores más bajos de resistividad que están en magnitud de 10^{-3} Ohm x m, mientras que las otras películas se encuentran en magnitud de 10^{-2} Ohm x m (Figura 40).

Imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica.

La figura 41 muestra una imagen de la muestra I8-0, que es la película depositada a un mayor tiempo (30 min).

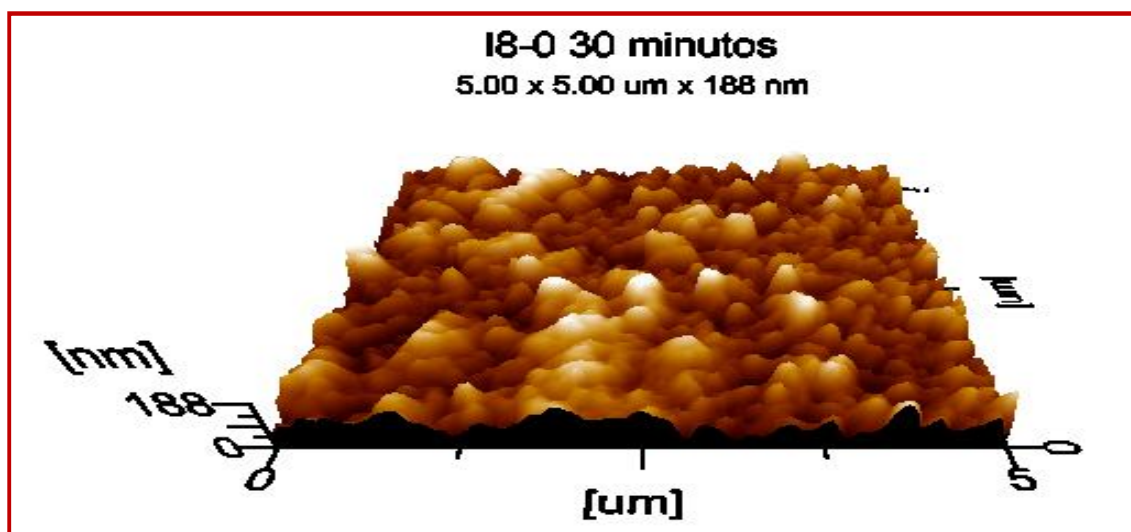


Figura 41. Imagen de AFM de la muestra I8-0.

La imagen muestra la morfología que presenta la película depositada durante un tiempo de 30 minutos. Como podemos observar, esta película presenta una superficie rugosa, con tamaños de grano grandes y pequeños. La película, superficialmente no es uniforme y presenta poros (Figura 41). Tiene rugosidad de media cuadrática RMS = 28 nm.

La figura 41 presenta una imagen de AFM de la película depositada durante un tiempo de 5 minutos (I8-5).

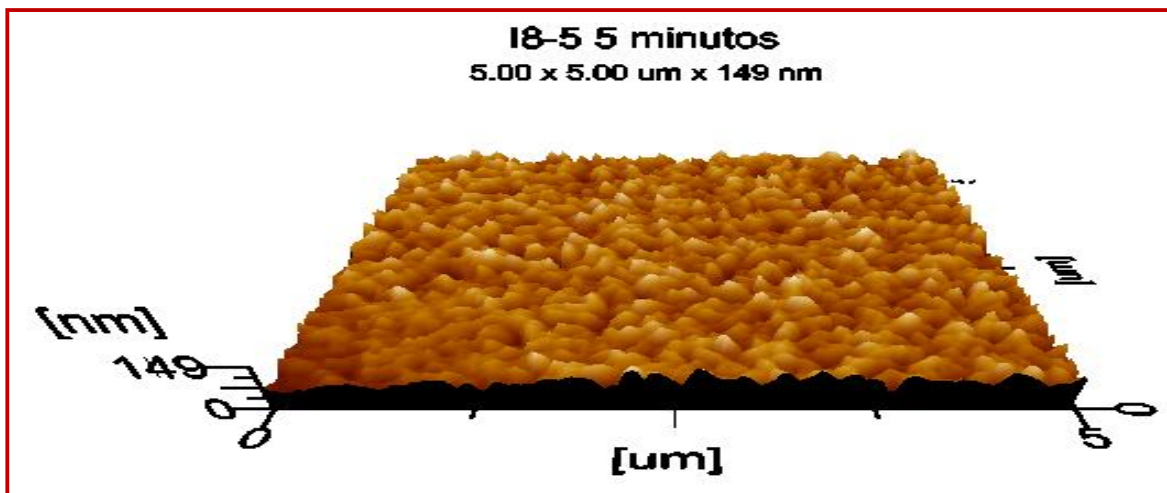


Figura 42. Imagen de AFM de la muestra I8-5.

Podemos observar que los granos depositados son más pequeños y por lo tanto dan a la película una superficie con mayor uniformidad. El tamaño de grano es uniforme y de tamaño similar, la película presenta homogeneidad (Figura 42). Tiene rugosidad de media cuadrática RMS = 16 nm.

Difractograma de rayos X

La figura 43 presenta un difractograma de rayos X donde podemos observar dos señales de las muestras I8, una color rojo y otra color azul, correspondientes a las películas depositadas en un tiempo de 5 y 30 minutos, respectivamente.

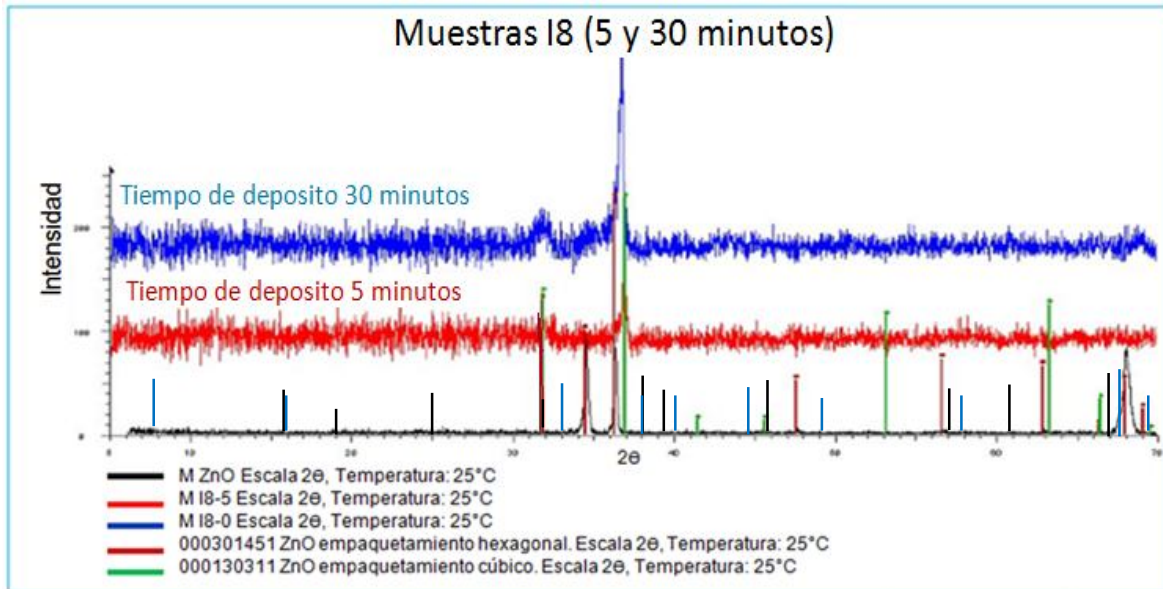


Figura 43. Difractogramas de las muestras crecidas por 5 y 30 minutos. En la gráfica se muestran las diferentes formas de empaquetamiento del ZnO: En verde las señales propias de ZnO cúbico, en rojo las señales del ZnO hexagonal. También se muestran las señales pertenecientes a Al_2O_3 :

En negro el empaquetamiento cúbico y en azul el empaquetamiento hexagonal.

Observamos que las señales de las muestras I8 presentan señales características del ZnO con estructura tipo hexagonal principalmente. Se indican también las señales correspondientes al Al_2O_3 en sus formas de empaquetamiento cúbico (señales negras) y hexagonal (señales azules). Se observa que aunque hay picos de difracción correspondientes al Al_2O_3 que coinciden con los picos pertenecientes al ZnO, no se observan los picos característicos más intensos del Al_2O_3 . Esto nos lleva a la conclusión de que, al menos dentro de la resolución del equipo, no hay segundas fases presentes en la película.

VIII.5 Quinta sesión de crecimiento (relación metanol-agua 120:10 ml respectivamente)

Se depositaron películas delgadas con identificación de muestra: I9-0 a 30 min, I9-1 a 25 min, I9-2 a 20 min, I9-3 a 15 min, I9-4 a 10 min e I9-5 a 5 min. Se preparó la misma cantidad de disolución con 10 ml menos de agua y se compensó con 10 ml de metanol para tener el mismo volumen de disolución. Estas películas fueron depositadas a 500°C y con parámetros de crecimiento fijos: flujo de gas portador 20 u.a. y flujo de gas de director 50 u.a. (Figura 43).

Imagen de las películas depositadas

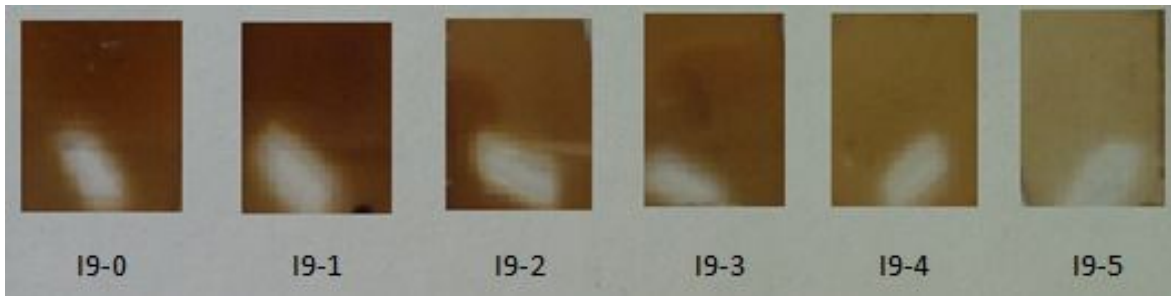


Figura 44. Imagen de las películas I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 y I9-5 depositadas cambiando el tiempo de depósito. El tiempo de depósito varía en forma descendente 30, 25, 20, 15, 10 y 5 minutos de izquierda a derecha.

Podemos observar en la imagen que las películas presentan poca transparencia. La película depositada durante un tiempo de 5 minutos presenta la mayor transparencia. Físicamente estas películas son más opacas que las películas descritas en las sesiones de crecimiento anteriores (Figura 44).

Gráficas de los resultados registrados para transmitancia, espesor y resistividad del material

La figura 45 presenta la gráfica de transmitancia de las películas del quinto crecimiento depositadas a diferentes tiempos.

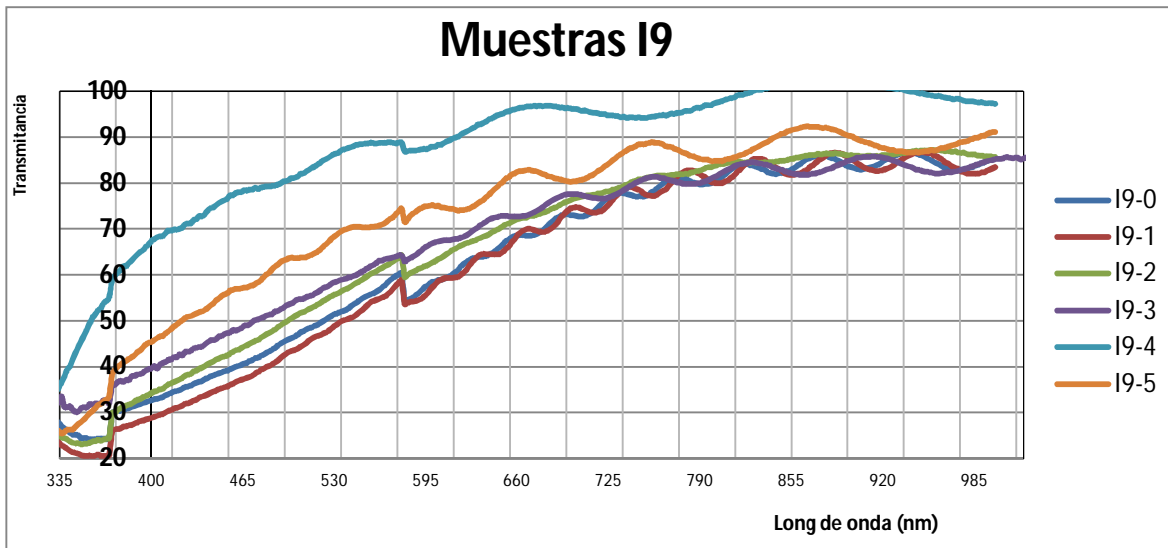


Figura 45. Transmitancia de las muestras I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5 de la quinta sesión de crecimiento.

Podemos observar que la mayoría de las películas alcanzan el 70% de transmitancia en una zona del espectro UV-Vis de longitud de onda mayor a 700 nm. De estas películas solo las que fueron depositadas en un tiempo de 5 y 10 minutos pasan el 80% de transmitancia a partir de una longitud de onda de 460 nm y 660 nm respectivamente (Figura 45).

Se muestra en la gráfica, los valores de transmitancia que son constantes en la región del UV-Vis de acuerdo con los tiempos de depósito de las películas. (Figura 46)

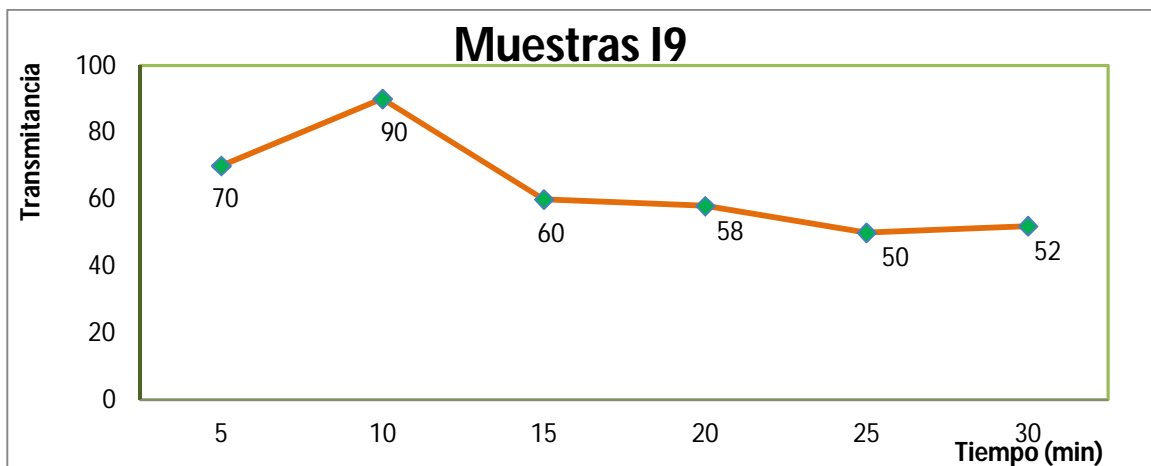


Figura 46. Valores de transmitancia vs tiempo de depósito de las películas I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5.

La figura 47 presenta la variación de los espesores de las películas depositadas a los diferentes tiempos.

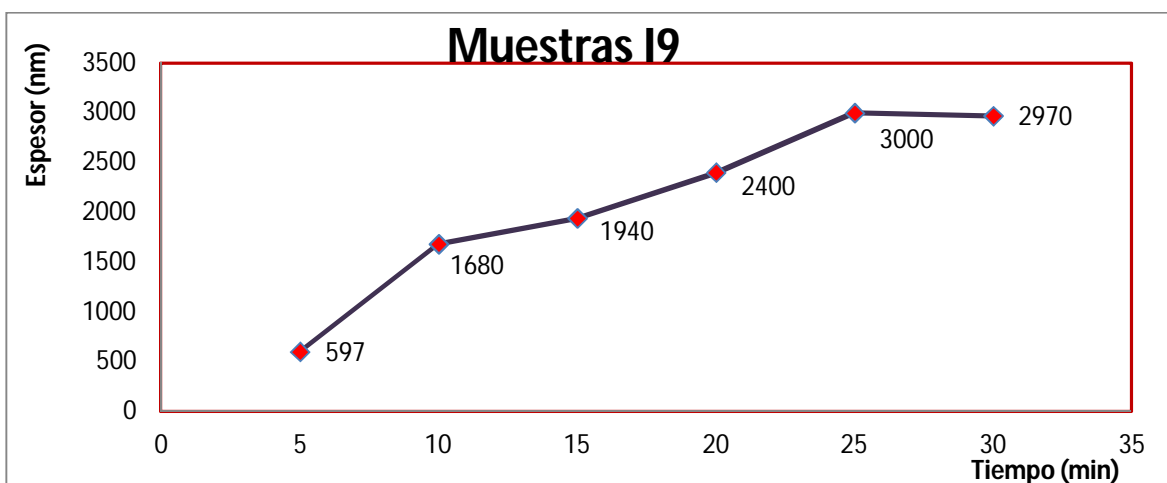


Figura 47. Variación del espesor con el tiempo de depósito de las películas I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5.

Podemos observar que las películas tienen una tendencia a aumentar el espesor conforme aumenta el tiempo de depósito. Las magnitudes de los espesores medidos van desde 500 nm hasta 3 μm (Figura 47).

La figura 48 presenta la gráfica con los valores de resistividad de las películas depositadas para los diferentes tiempos de depósito.

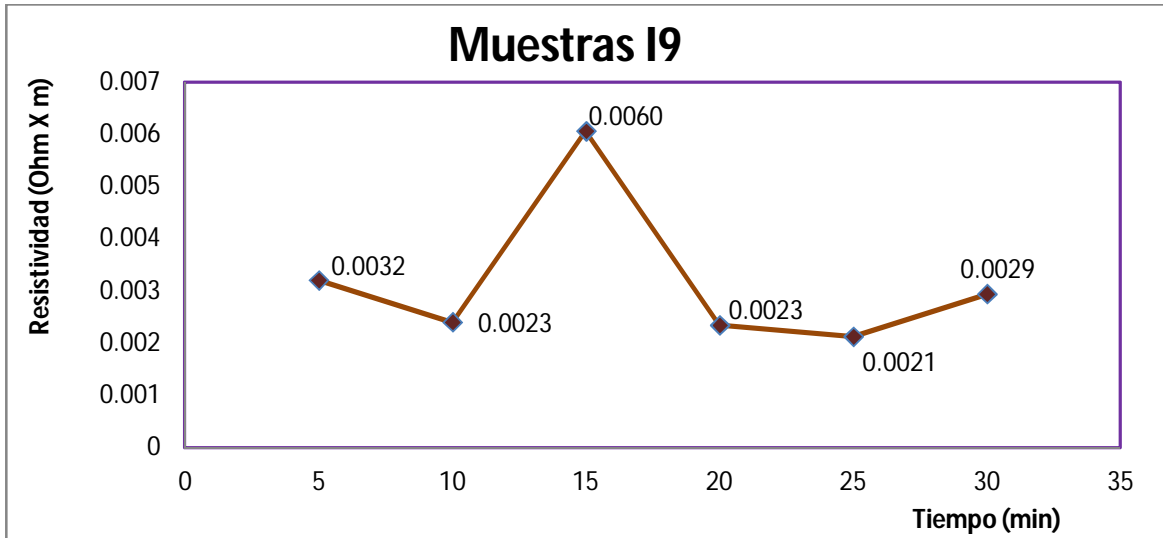


Figura 48. Variación de la resistividad con el tiempo de depósito de las películas I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5.

Vemos que las películas presentan valores de resistividad que están en un orden de magnitud de 10^{-3} Ohm x m. Las películas que se depositaron en un tiempo de 10, 20 y 25 minutos, presentan los más bajos valores de resistividad. Por otro lado, podemos ver que la resistividad de la película depositada a 15 minutos aumenta, y aunque se encuentra dentro del orden de magnitud de la mayoría de las películas, se eleva en contraste con las otras películas (Figura 48).

Imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica

La figura 49 muestra una imagen de AFM de la muestra I9-0 (crecida por 30 minutos).

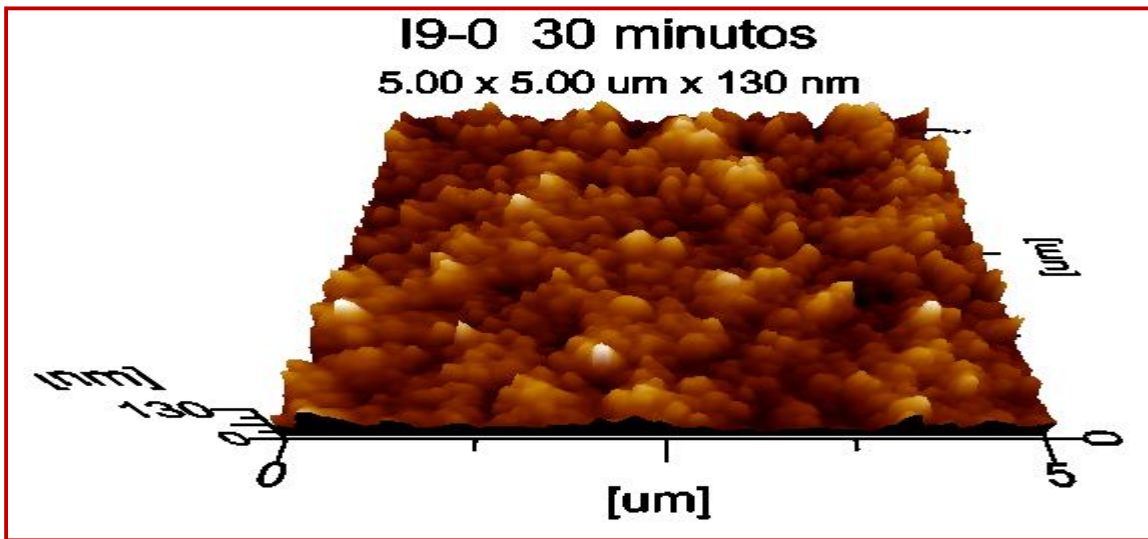


Figura 49. Imagen de AFM de la muestra 19-0.

Podemos observar en la imagen que se forman distintos tamaños de grano. La película no presenta uniformidad en la superficie. Se observan poros y granos desorientados en distintos tamaños (Figura 49). Tiene una rugosidad cuadrática media de $\text{RMS} = 17.8 \text{ nm}$.

La figura 50 presenta una imagen de AFM de la película depositada durante un tiempo de 5 minutos.

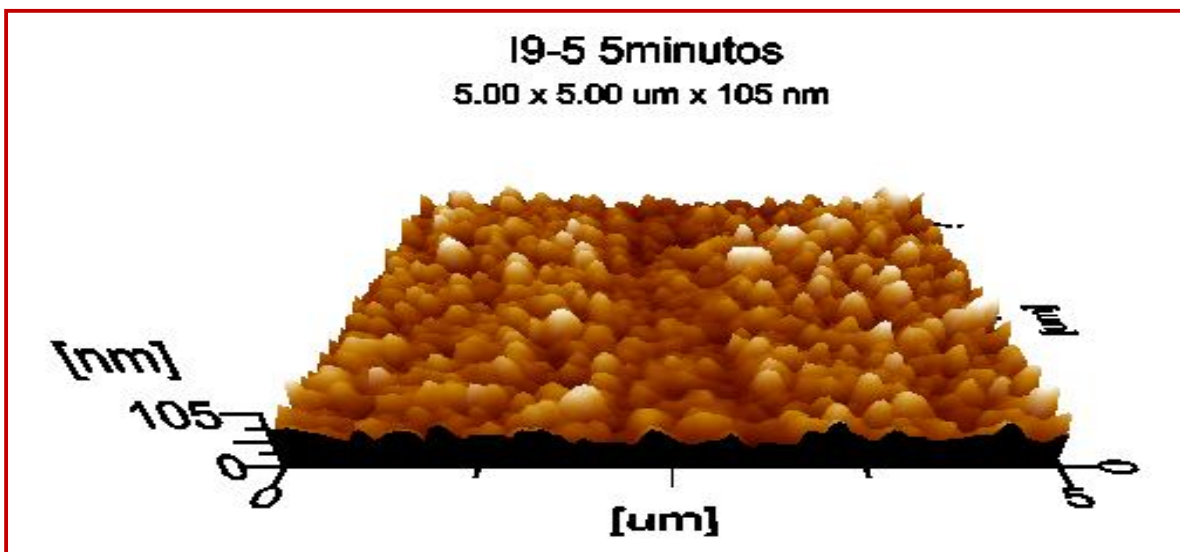


Figura 50. Imagen de AFM de la muestra 19-5.

Se observa que la película presenta granos de tamaño similar, comparado con los granos de la película anterior depositada en un tiempo de 30 minutos. A

pesar de que hay poros en la superficie, el tamaño de grano da uniformidad a la película (Figura 50). Tiene rugosidad de media cuadrática RMS = 11.2 nm.

Difracción de rayos X

La figura 51 muestra los difractogramas de rayos X, donde vemos dos señales correspondientes a las muestras I9, una en color rojo y otra en color azul depositadas en un tiempo de 5 y 30 minutos, respectivamente.

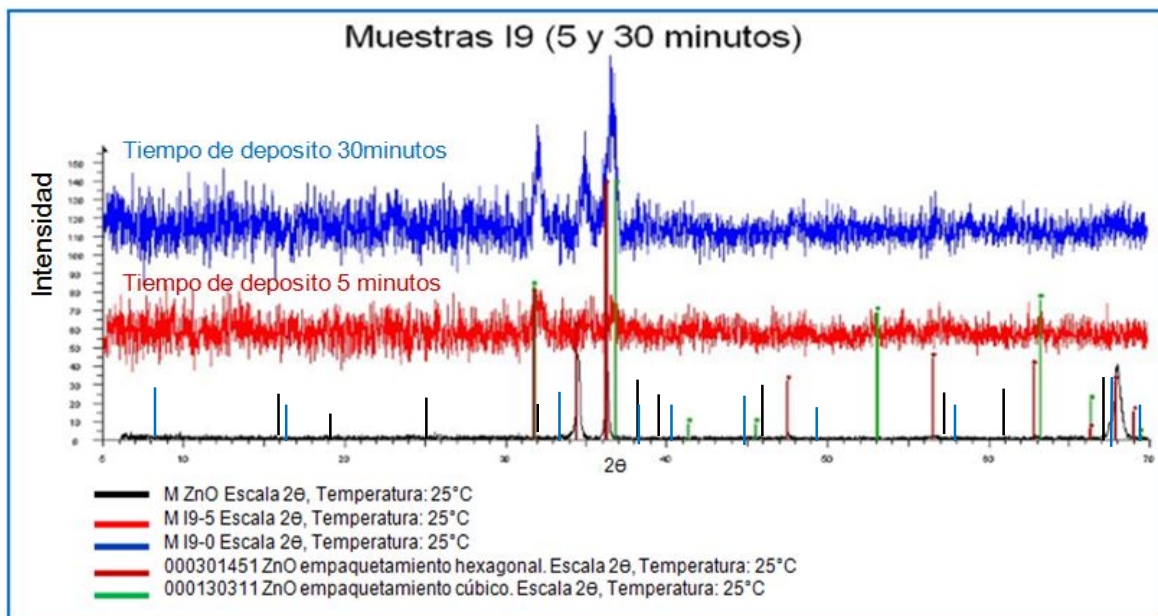


Figura 51. Difractogramas de las muestras crecidas por 5 y 30 minutos. En la gráfica se muestran las diferentes formas de empaquetamiento del ZnO: En verde las señales propias de ZnO cúbico, en rojo las señales del ZnO hexagonal. También se muestran las señales pertenecientes a Al_2O_3 : En negro el empaquetamiento cúbico y en azul el empaquetamiento hexagonal.

Podemos observar que las señales de las muestras I9 pertenecen al tipo de estructura hexagonal de ZnO. En el difractograma vemos señales representativas muy definidas para esta estructura. (Figura 51). Se indican también las señales correspondientes al Al_2O_3 en sus formas de empaquetamiento cúbico (señales negras) y hexagonal (señales azules). Se observa que aunque hay picos de difracción correspondientes al Al_2O_3 que coinciden con los picos pertenecientes al ZnO, no se observan los picos característicos más intensos del Al_2O_3 . Esto nos lleva a la conclusión de que, al menos dentro de la resolución del equipo, no hay segundas fases presentes en la película.

IX. DISCUSIÓN

Se muestran los resultados obtenidos en las diferentes sesiones de depósito de las películas a manera de gráficas y comparando imágenes. Recordemos que las muestras I5 se depositaron a 500°C, con relación metanol-agua 110:20 ml y serán tomadas como muestras de referencia (Tabla 1). Las películas I6 se depositaron en las mismas condiciones y solo se dejó reposar la disolución una semana. Por último en las muestras I8 e I9 se cambió la relación metanol-agua respecto de las muestras I5 que se han tomado como referencia.

IX.1 Gráficas de espesor, transmitancia y resistividad vs tiempo de depósito

Resultados de espesor con respecto al tiempo en las diferentes sesiones de crecimiento de las películas (Figura 52).

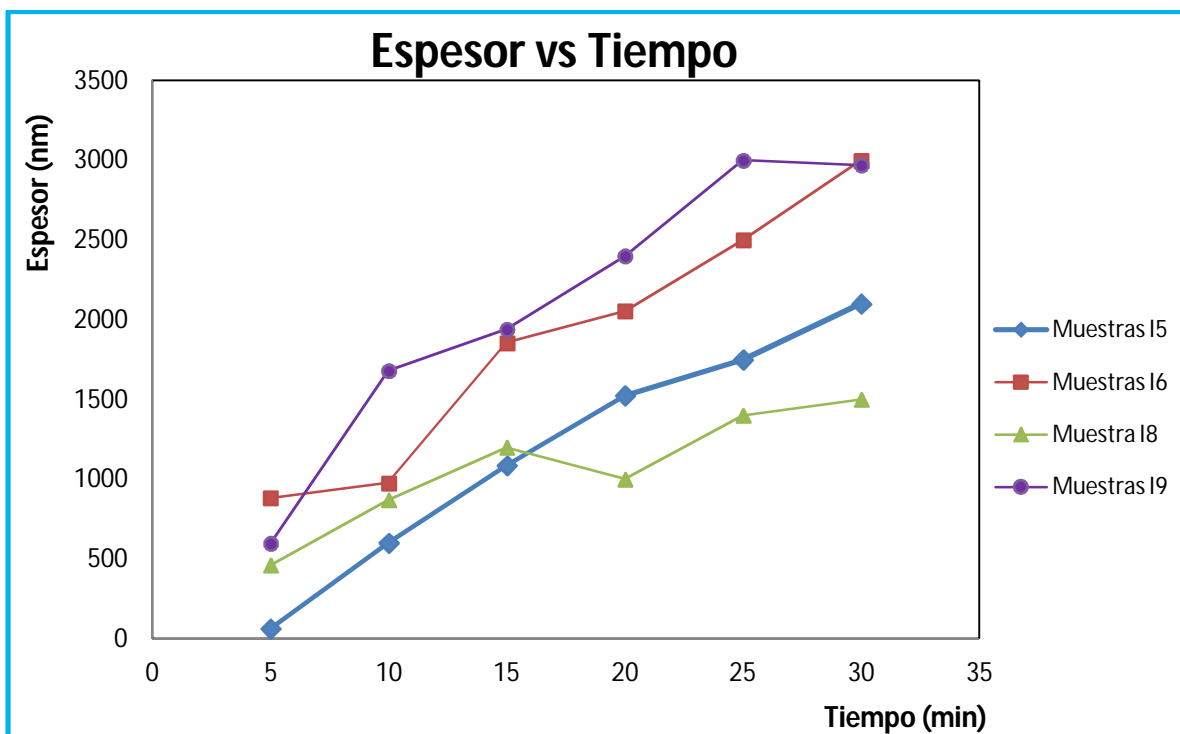


Figura 52. Variación del espesor con el tiempo de depósito para cada sesión de depósito.

En la gráfica anterior (Figura 52) se muestra la comparación de los resultados obtenidos de espesor de las películas depositadas para las muestras I5, I6, I8 e I9. Podemos observar que las películas que presentan mayor magnitud

de espesor son las correspondientes a las muestras I9 e I6, mientras que las películas que presentan menor magnitud de espesor son las correspondientes a las muestras I8 e I5. Recordemos que de las muestras I5 partimos para realizar la comparación. Comparando los datos de las muestras I5 con los datos de las muestras I6 podemos ver que al dejar la disolución reposar por una semana y realizar el depósito, este se ve favorecido para el aumento en la magnitud del espesor. Si comparamos ahora los resultados de las muestras I5 con los resultados de las muestras I9, vemos que el espesor de las muestras I9 depositadas con una disolución de partida con menor cantidad de agua es favorecido y de mayor magnitud. Por otro lado, comparando los valores de las muestras I5 con los valores de las muestras I8, vemos que a tiempos cortos de crecimiento la magnitud del espesor de las muestras I8 es mayor, mientras que a tiempos largos de crecimiento el espesor se invierte y es menor que las muestras I5. Recordemos que las muestras I8 fueron depositadas con una disolución de partida que contenía una mayor cantidad de agua.

Resultados de transmitancia con respecto al tiempo en las diferentes sesiones de crecimiento de las películas (Figura 53).

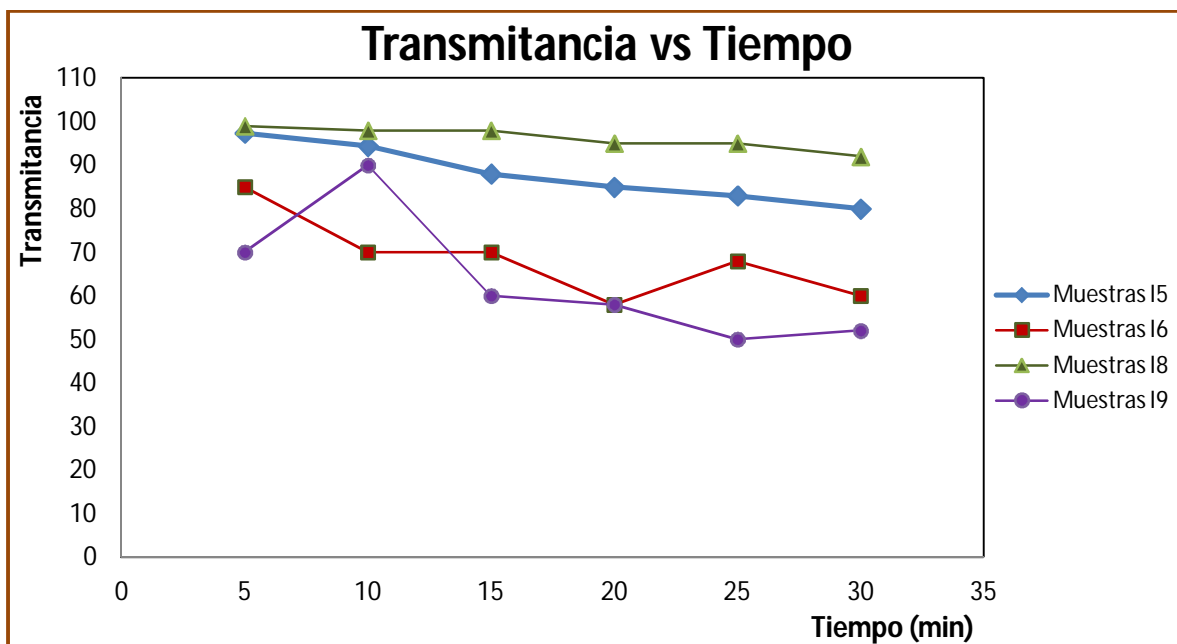


Figura 53. Variación de la transmitancia con el tiempo de depósito para cada sesión de depósito.

En la gráfica (Figura 53) podemos comparar los resultados de transmitancia de las diferentes muestras, tomando como referencia las muestras I5. Inicialmente comparando las muestras I5 e I6 podemos observar que las muestras I6 presentan transmitancia menor que las muestras I5. Las muestras I5, que se tienen como referencia, presentan transmitancia mayor a 80%, mientras que las muestras I6 presentan transmitancia menor a 80% con un tiempo de crecimiento mayor a 5 minutos. Comparando ahora los resultados de las muestras I5 con los resultados de las muestras I8 y I9 vemos que presentan valores muy distantes respecto a las muestras I5. Las muestras I9, presentan transmitancia menores a 80% después de los 10 minutos de crecimiento y por tanto con valores menores a las muestras I5. Las muestras I8 presentan transmitancia mayor a 90% desde un tiempo de crecimiento de 5 minutos hasta 30 minutos. La transmitancia de estas muestras es mayor en todos los tiempos de crecimiento en comparación con las muestras I5.

Resultados de resistividad con respecto al tiempo en las diferentes sesiones de crecimiento de las películas (Figura 54).

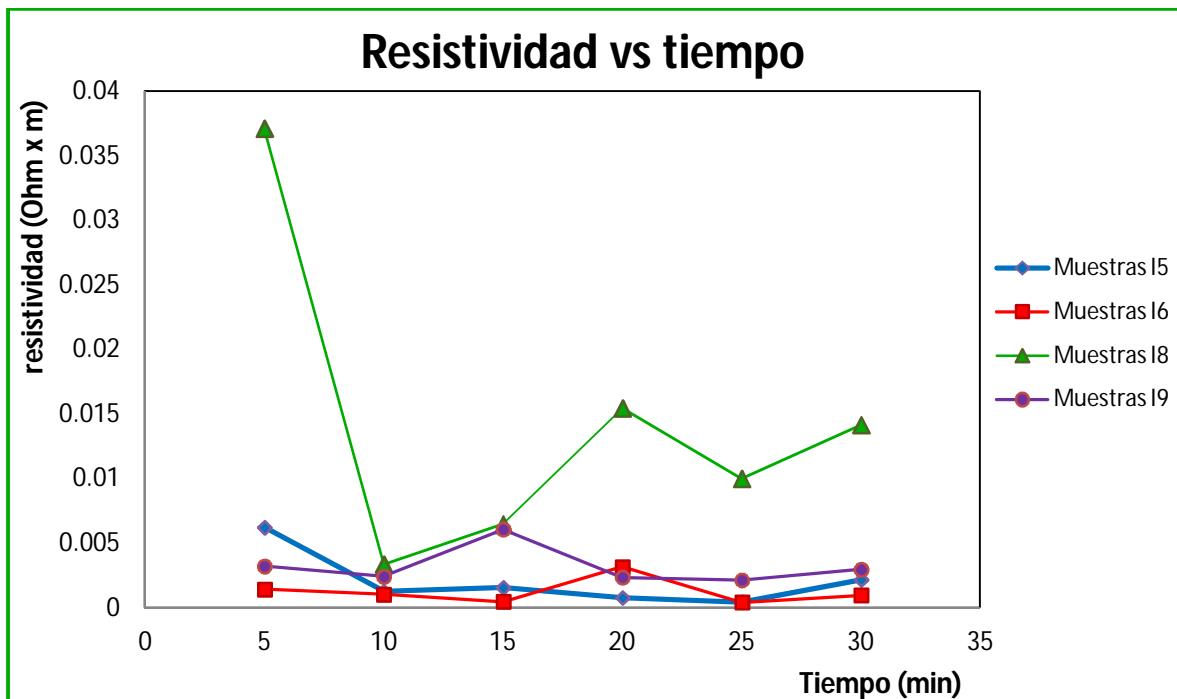


Figura 54. Variación de la resistividad con el tiempo de depósito para cada sesión de depósito.

Podemos observar en esta gráfica (Figura 54) los valores de resistividad expresados en Ohm x m. Comparando las muestra I5 con las muestras I6, podemos observar que los valores de resistividad no varían mucho y son de magnitud similar. Específicamente, los valores de resistividad menores se encuentran en un tiempo de depósito de 10, 15 y 25 minutos para cada serie de muestras. En cambio, comparando los resultados de las muestras I8 e I9 con las muestras I5 e I6, vemos que las muestras I8 e I9 son más resistivas. Recordemos que los valores de resistividad de las películas son importantes, al igual que los valores de transmitancia.

IX.2 Imágenes de microscopía de fuerza atómica

La figura 55 compara las imágenes de las muestras I5 con las imágenes de las muestras I6 depositadas a 5 y 30 minutos.

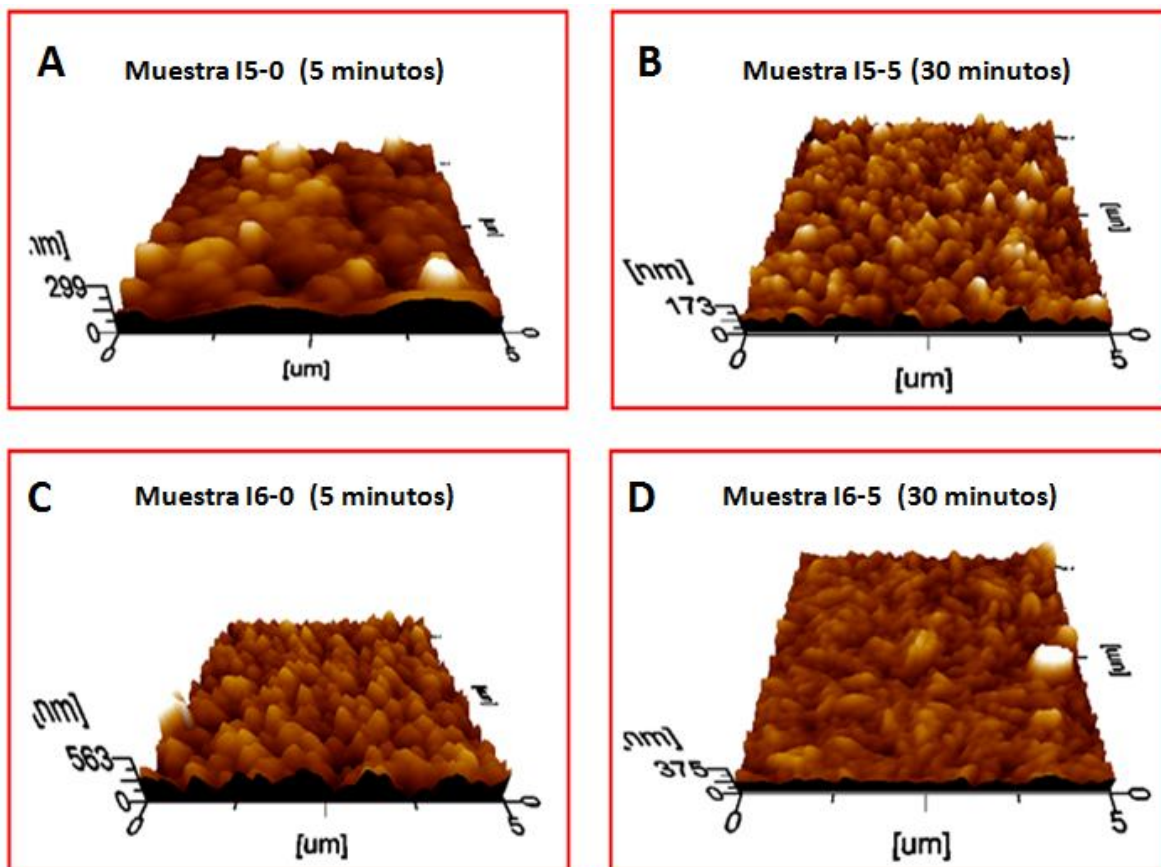


Figura 55. Imágenes de las muestras depositadas durante un tiempo de 5 y 30 minutos. A y B) Muestras con relación metanol-agua de 110:20 ml respectivamente depositadas el mismo día que se hace la disolución; C y D) misma relación metanol-agua, pero las películas se depositaron 7 días después de hacer la disolución.

Vemos que la morfología de las películas varía con solo dejar reposar una semana la disolución inicial de partida en los correspondientes tiempos de depósito de las muestras. Se observa que a un tiempo de depósito de 5 minutos la morfología de la muestra I6 es más ordenada y hay un mejor acomodo de la película a comparación de la muestra I5. Mientras que para un tiempo de depósito de 30 minutos se observa que la morfología de la película I5 es más ordenada que la película I6. En este caso la muestra I6 de mayor tiempo parece estar formando tiras de material, mientras que a 5 minutos podemos ver la presencia de crecimiento en granos (Figura 55).

La figura 56 compara las imágenes de AFM de las películas I8, I5 e I9 depositadas en tiempo de 5 y 30 minutos.

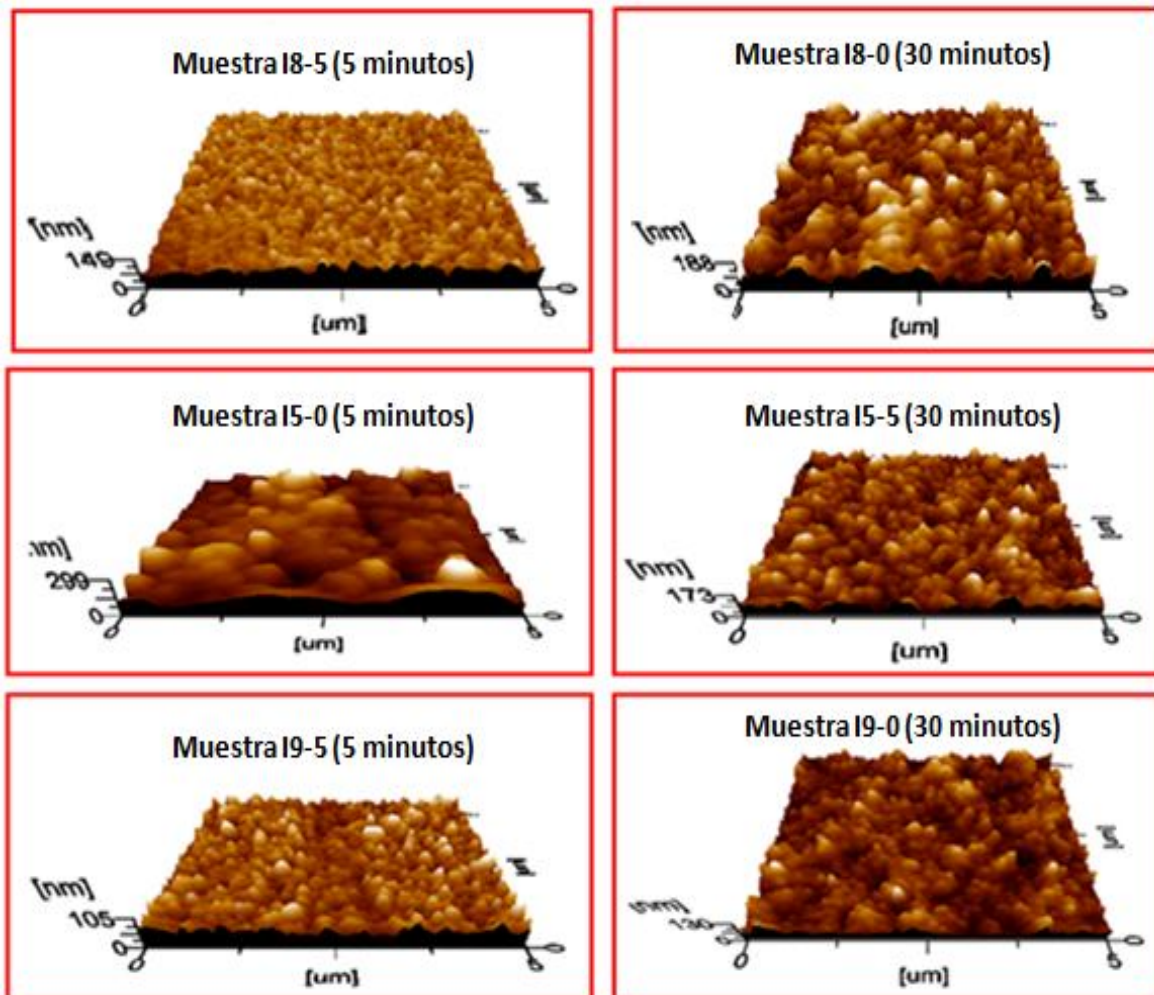


Figura 56. Imágenes de las muestras depositadas durante un tiempo de 5 y 30 minutos.



En las imágenes anteriores, (Figura 56) observamos que en la muestra I5 depositada en un tiempo de 5 minutos se está formando la película a partir de granos con considerablemente mayor tamaño comparados con el tamaño de los granos que se presentan en las películas de las muestras I8 e I9 también depositadas en un tiempo de 5 minutos. Podemos ver que el crecimiento de las películas en un tiempo de 5 minutos se presenta mejor en las muestra I9. Esta película presenta homogeneidad y tamaño de grano similar. Ahora comparemos las tres muestras anteriores depositadas en un tiempo de 5 minutos con las muestras depositadas en un tiempo de 30 minutos. Observamos que al inicio se agrega de manera uniforme y mientras pasa el tiempo de depósito las películas se van acomodando de acuerdo a su crecimiento inicial. De las películas depositadas en un tiempo de 5 minutos, la más uniforme y homogénea es la película I9. Mientras que la película que presenta mejor uniformidad y homogeneidad a un tiempo de 30 minutos es la película I5.

Cuando depositamos las películas de las muestras I5 con una relación metanol-agua 110:20 ml respectivamente, tenemos una cantidad de gotas de la disolución nebulizada que podrían alcanzar a llegar al sustrato. En este caso, parte de la reacción pirolítica ocurre en la superficie del sustrato y esto puede ser la causa de los poros. Es bueno señalar que estos poros se espera que sean superficiales, porque el método de crecimiento permite que los próximos átomos cubran los espacios vacíos. Se aclara que la cantidad de disolvente que pudiera llega en forma de gotas al sustrato es mucho menor que en el depósito de las muestras I8, por lo cual se espera que no se generen fracturas y desorden en la película.

Cuando la disolución precursora contiene mayor cantidad de metanol y menor cantidad de agua (muestras I9) en relación 120:10 ml respectivamente, la cantidad de disolvente que tiene contacto con el sustrato es mucho menor y la mayor parte del depósito está siendo por medio del precipitado generado posterior a la evaporación del disolvente y por medio de vapor de las especies de interés. En este caso la película tiene un mayor orden a consecuencia de que la película se forma a partir del vapor generado y la reacción pirolítica ocurre en la superficie



del sustrato. Más que poros o huecos, se espera que la película tenga menor rugosidad y mayor orden entre los granos.

En el caso en que la disolución con una relación metanol-agua de 110:20 ml se dejó reposar por un tiempo de 7 días (muestras I6), cuando se realizaron los depósitos esta disolución precursora ya no contenía la cantidad de disolvente inicial. Esta disolución no presentó algún precipitado, lo cual asegura tener la misma cantidad de soluto disuelto. En el momento del depósito tenemos entonces una cantidad menor de disolvente, lo cual asegura que la mayor parte de la película se depositó por medio de las especies de interés que se encontraban en su fase vapor. Véase la figura 6c. Esto da a la película la apariencia que se muestra en la imagen de la figura 55 c y d. Lo anterior da una explicación a los mejores resultados de conductividad de la película. Un estudio posterior de la posible interacción de los acetilacetatos con el disolvente pudiera aportar más información sobre las morfologías superficiales obtenidas en este caso. Cuando comparamos las películas depositadas en un tiempo de 30 minutos, las muestras I9 e I5 son muy similares, presentan granos con un crecimiento ordenado, pero presentan huecos y poca uniformidad.

Analizando los depósitos realizados, debemos mencionar las condiciones a las cuales se llevó a cabo el crecimiento de las películas. Inicialmente la temperatura a la cual se trabajó fue a una temperatura de 500°C, dato que nos mostraba el equipo calentador. El sistema que tenemos en el laboratorio, presenta una temperatura aproximada a los 500°C en el entorno de la base metálica donde se encuentra el estaño líquido y se coloca el sustrato. La distancia a la cual se introduce el disolvente precursor se encuentra fijo. Lo único que cambia es la disolución precursora inicial y el tiempo que se dejó reposar la disolución antes de realizar los depósitos. Por otro lado, debemos tener en cuenta la temperatura de ebullición de los disolventes utilizados y de las especies precursoras del material de interés.

Temperatura de evaporación de metanol (a 0.8 atm):	64°C
Temperatura de evaporación de agua (a 0.8 atm):	93°C
Temperatura de evaporación de la mezcla	

metanol-agua (a 0.9 atm)	99-100°C
Temperatura de evaporación de acetilacetato de zinc:	130°C
Temperatura de evaporación de acetilacetato de aluminio:	195°C

El dato anterior para la evaporación de la mezcla metanol-agua utilizado como disolvente, se corrobora con el diagrama de equilibrio líquido-vapor del sistema metanol-agua [35] (Figura 57).

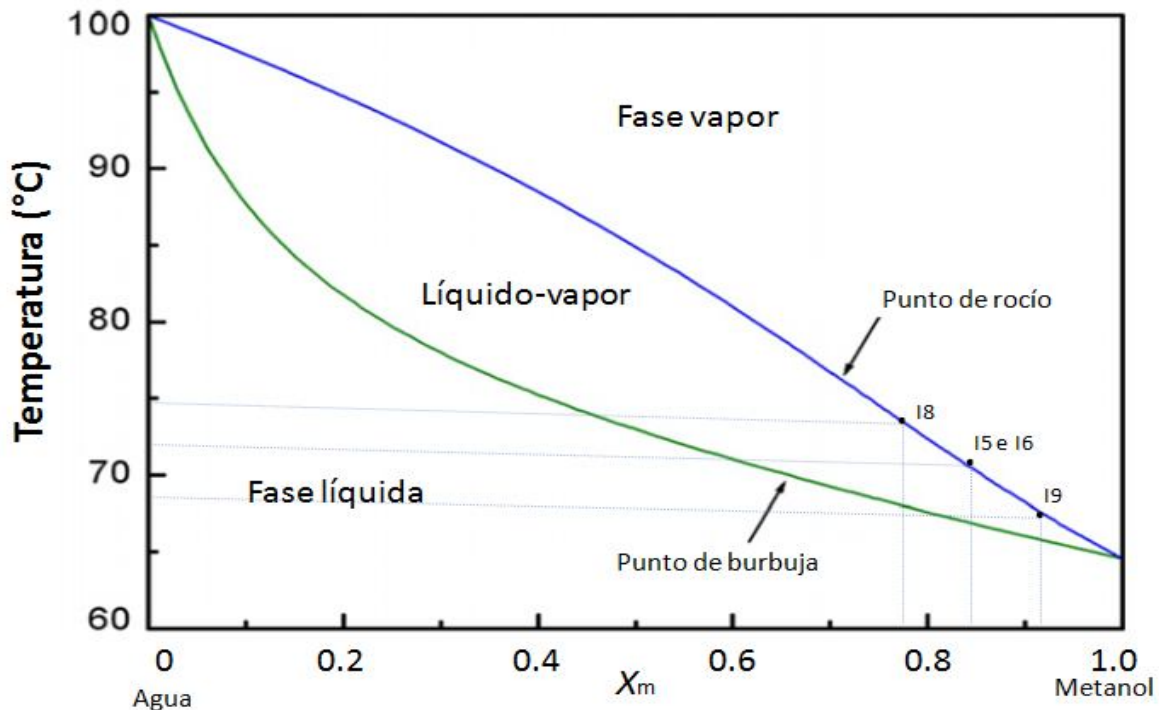


Figura 57. Diagrama de equilibrio de fases de la mezcla metanol-agua a presión de 0.9 atm.

Así, se confirma la existencia variable de disolvente en el crecimiento de las películas delgadas durante cada sesión. Si en la mezcla de disolvente tenemos una relación de 100:30, 110:20 y 120:10 ml de metanol-agua, la relación en fracción de disolventes es 0.77/0.23, 0.84/0.16 y 0.92/0.08 respectivamente. Por lo anterior vemos en el diagrama de la figura 57 las diferentes temperaturas a la cual el disolvente evapora con las diferentes relaciones utilizadas.

También los datos de evaporación de los acetilacetatos anteriores se confirman con estudios de análisis térmicos gravimétricos. La figura 58 presenta los diagramas de análisis termogravimétrico de los reactivos acetilacetato de zinc y acetilacetato de aluminio (Figura 58).

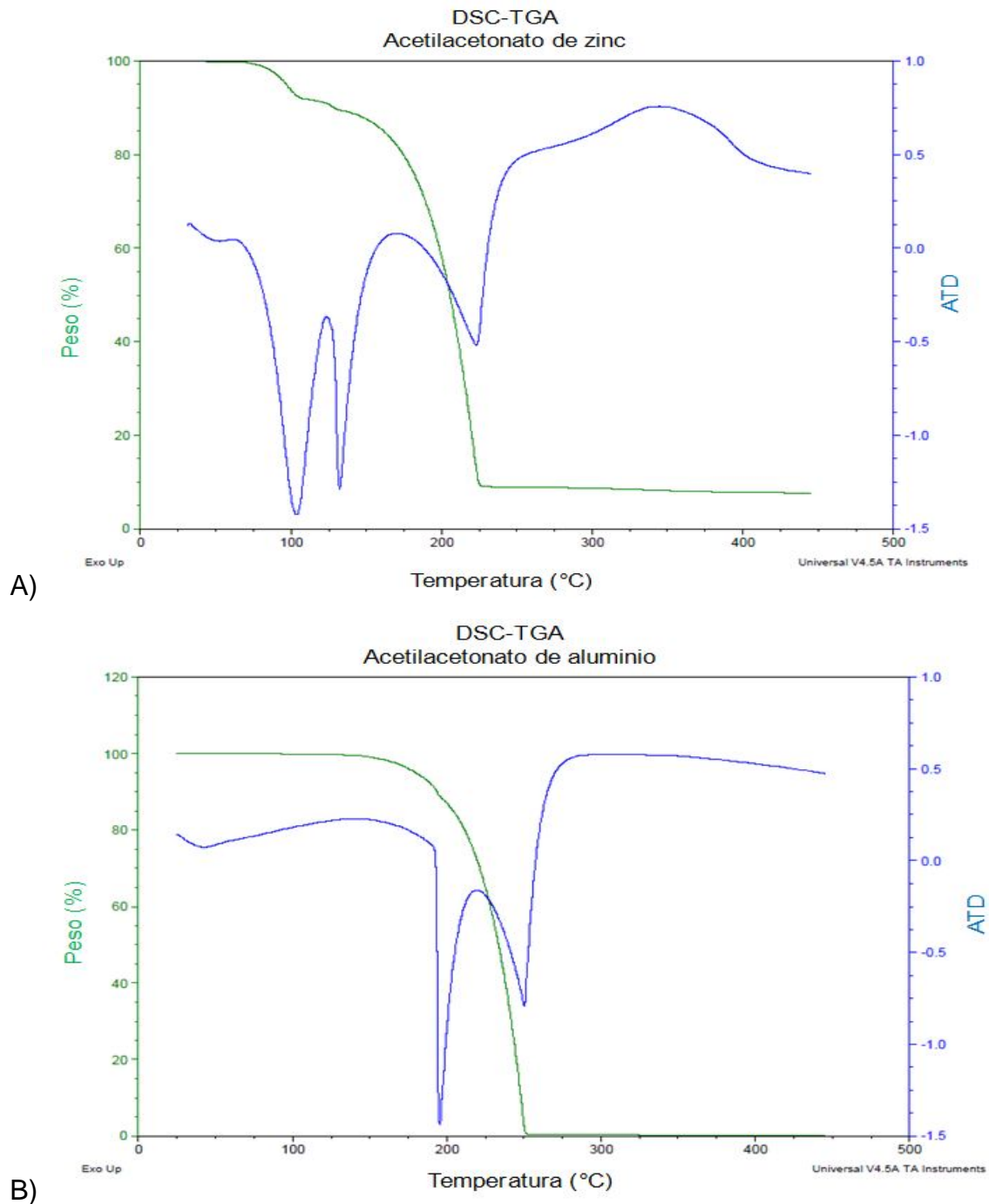


Figura 58. Resultados de los análisis térmicos para (A) acacZn y B) acacAl .

Observamos en las gráficas de los análisis de termogravimetría las correspondientes pérdidas en peso señaladas por medio de análisis térmico diferencial (ATD). Las señales que vemos pertenecientes principalmente a pérdidas de agua y a CO_2 , nos dan evidencia de la descomposición del



acetilacetato, ya que se ha visto que éste descompone teniendo como productos finales principalmente las especies acetona y CO_2 a una temperatura que se encuentra por debajo de los 300°C [36-37]. Con esto aseguramos que a una temperatura mayor a 400°C tendremos muy pocas especies de estas, que puedan afectar el crecimiento del compuesto principal.

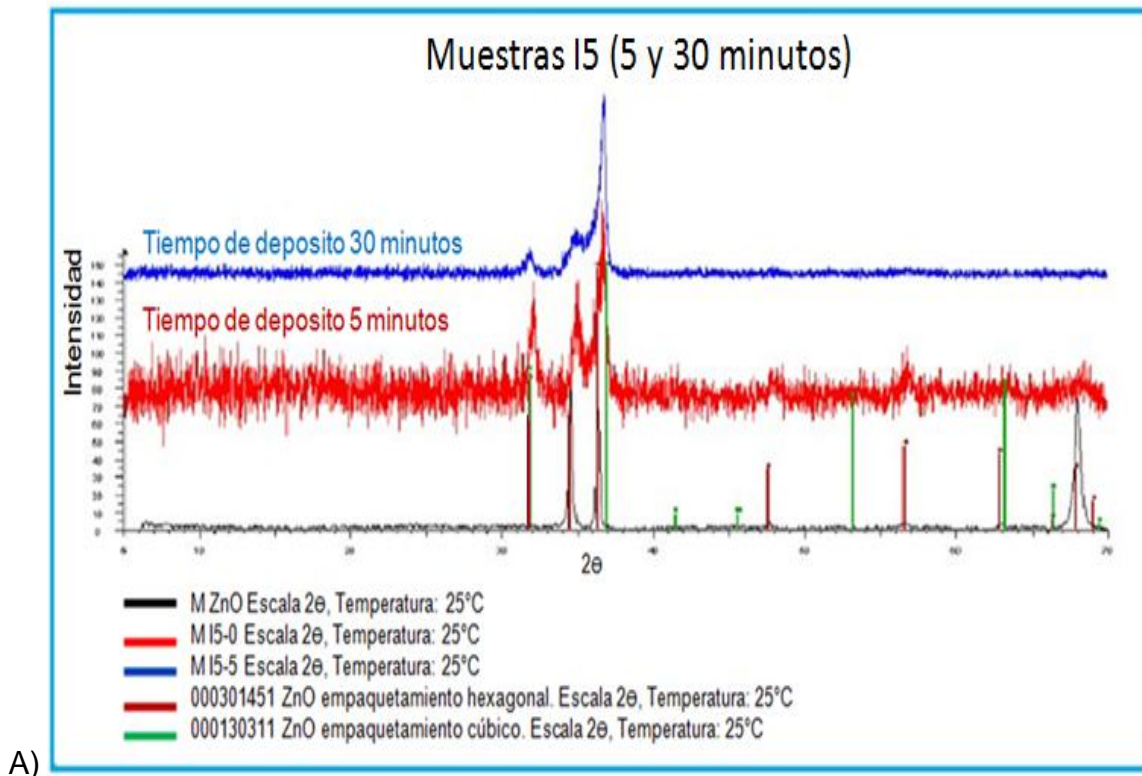
Tomando en cuenta los datos anteriores se menciona que tenemos la presencia de vapor de las especies precursoras, posiblemente pequeñas gotas de agua que alcanzan a llegar y productos de la descomposición de los acetilacetatos, generado con el incremento de energía que adquiere el medio de depósito el producto sólido del material de interés principalmente Zn^{2+} , Al^{3+} con oxígeno.

Cuando en la disolución inicial tenemos mayor cantidad de disolvente metanol comparado con el disolvente que contiene mayor cantidad de agua, podemos decir que el metanol evapora mucho más rápido, dejando el precipitado libre, del cual también el acetilacetato evapora, dejando las especies Zn^{2+} y Al^{3+} que tomarán la energía necesaria para formar el producto con el oxígeno del aire o posiblemente con el oxígeno que pueda aportar el agua. Decimos entonces que la disolución precursora con mayor cantidad de metanol en la relación metanol-agua induce a que una mayor cantidad de las especies precursoras estén en su forma Zn^{2+} y Al^{3+} generando el producto sólido de interés (ZnO:Al) en mayor proporción, a diferencia de la disolución que contenga más agua. Mientras menos agua haya en la disolución precursora, más rápidamente se evapora el disolvente. Sin embargo, la disponibilidad de oxígeno es menor si no hay agua en la solución, lo que limitaría la formación de los óxidos. Las muestras que contienen agua, van a tener una mayor disponibilidad de oxígeno en el momento de la reacción en la superficie del sustrato. Esto implica que hay un compromiso entre la formación de las especies precursoras del óxido buscado y la disponibilidad de oxígeno.

En el sistema utilizado, la disolución precursora presenta las diferentes etapas por las cuales se van evaporando los disolventes hasta llegar a las especies precursoras de ZnO:Al presentadas en la figura 6.

IX.3 Difractogramas de espectroscopía de rayos X

En la figura 59 (A y B) se comparan los difractogramas de espectroscopía de rayos X de las muestras I5 e I6, respectivamente. Podemos observar que en las películas se presenta fundamentalmente estructura tipo hexagonal, ya que los picos en 53° y 63° , de los más intensos en la estructura tipo cúbica, no se alcanzan a distinguir. Las películas depositadas en un tiempo de 5 minutos (en color rojo) son las que presentan una mayor formación de la estructura ZnO tipo hexagonal, definiendo mejor los picos en las posiciones 47.5° y 56.5° típicas de esta estructura. En las películas depositadas en un tiempo de 30 minutos (en color azul) se puede observar la presencia de las señales menos definidas y solo se observan los tres picos fundamentales.



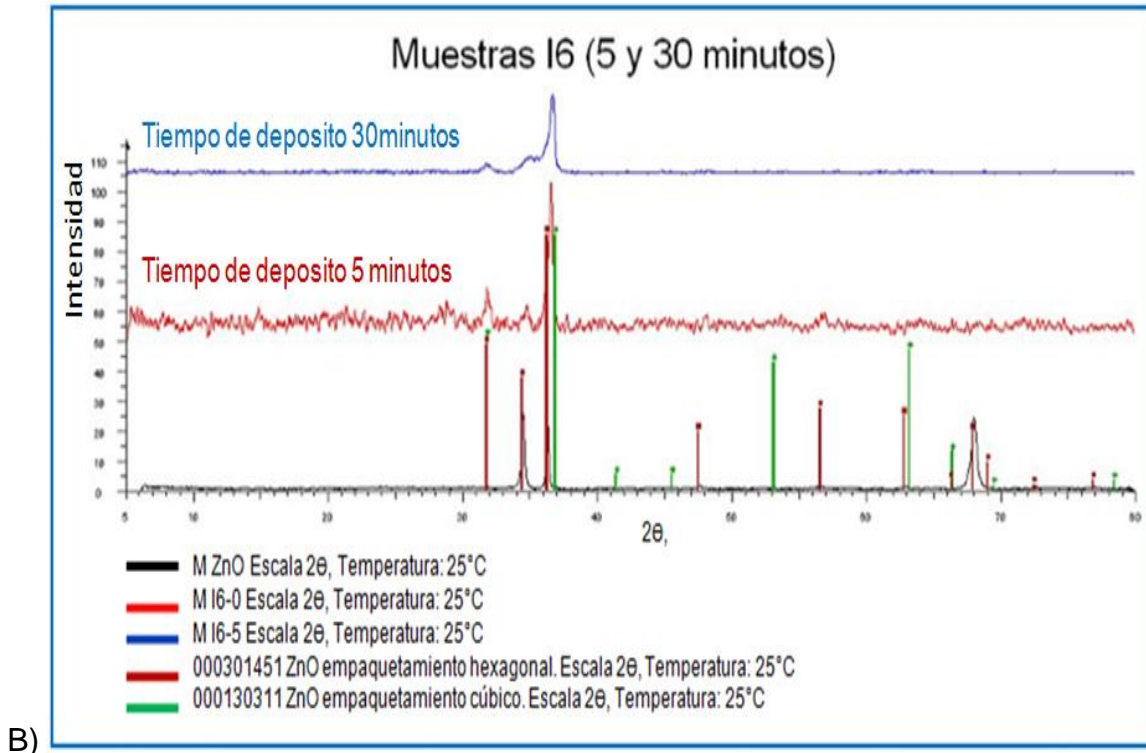


Figura 59. Difractogramas de las muestras I5 e I6 depositadas en tiempo de 5 y 30 minutos.

Cuando se depositan las películas, inicialmente los átomos y especies que interaccionan con el sustrato caliente adquieren la energía térmica para llevar a cabo la reacción de interés y acomodarse sobre el sustrato. Los átomos tienen suficiente energía para acomodarse en una forma que requiera mayor energía, así, las moléculas depositadas en un tiempo de 5 minutos se acomodan siguiendo el orden de la primera capa depositada y así sucesivamente. Mientras transcurre el tiempo de depósito la energía térmica que hay en las capas superficiales va disminuyendo de acuerdo al aumento en el espesor de la película. Lo anterior hace que el acomodo y empaquetamiento de la película varíe cuando las especies de interés no tienen la misma energía térmica para acomodarse. Esto es un aspecto importante en las películas que se depositaron en un tiempo mayor. Podemos decir que el acomodo de las “esferas” de átomos presenta un ordenamiento ABABA (Figura 60a). Siguiendo este comportamiento las películas depositadas en tiempos menores a 10 minutos las esferas de los átomos tienen

mayor energía para acomodarse y formar estructuras más ordenadas como la estructura hexagonal (Figura 59a).

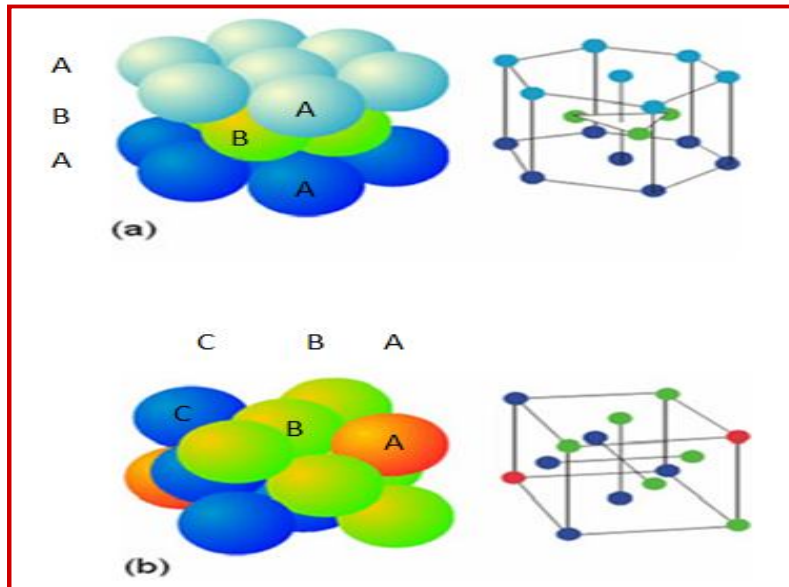
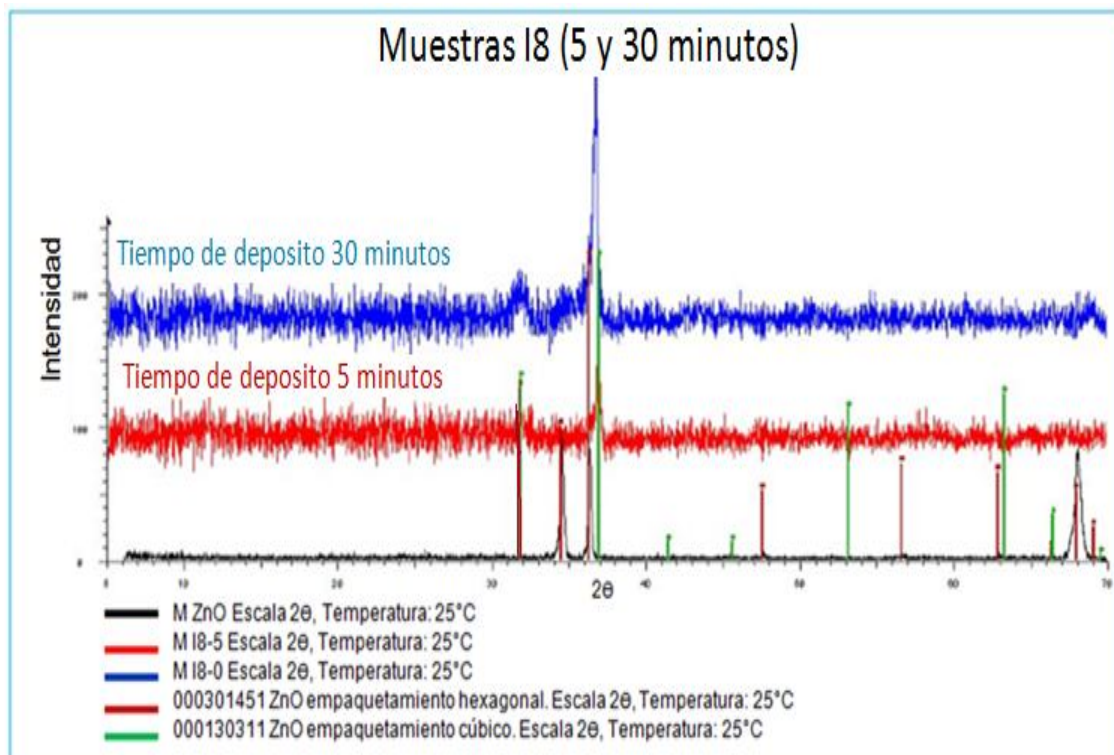
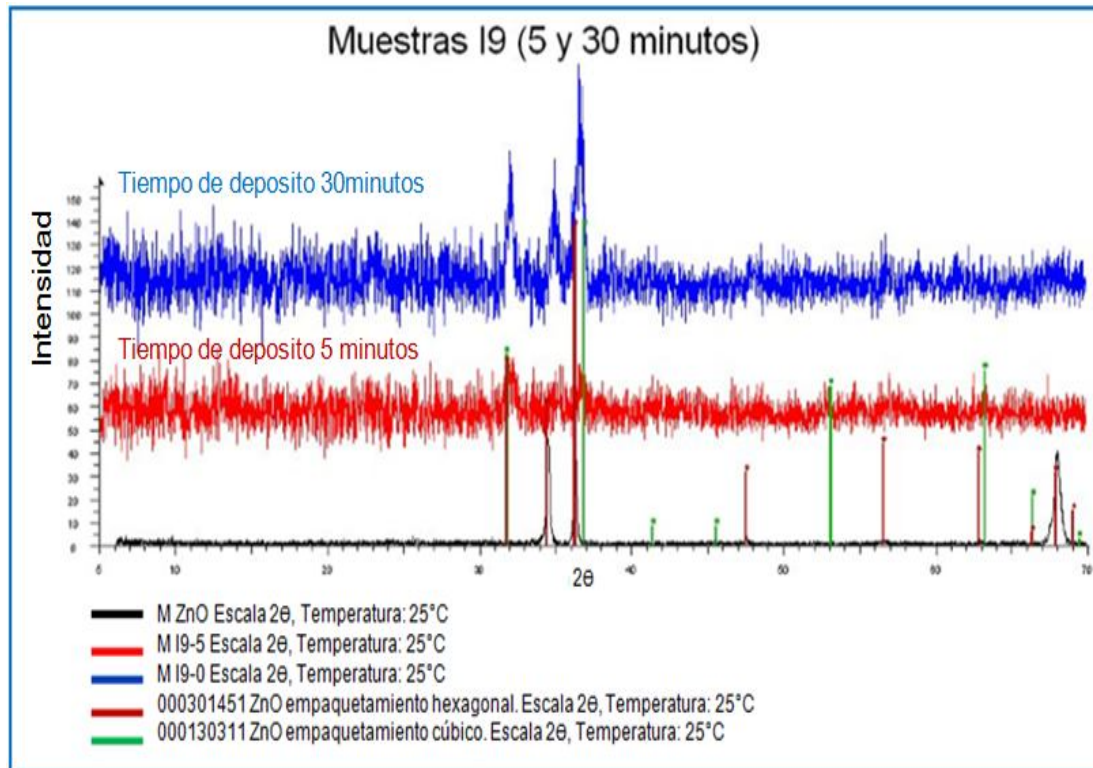


Figura 60. Formas de empaquetamiento cristalino de ZnO. a) empaquetamiento ABABA correspondiente al empaquetamiento hexagonal compacto; b) empaquetamiento ABCABC correspondiente al empaquetamiento cúbico compacto.

La figura 61 compara los difractogramas de las muestras I8 e I9.



A)



B)

Figura 61. Difractogramas de las muestras I8 (A) e I9 (B) depositadas en tiempo de 5 y 30 minutos.

En los difractogramas podemos observar cambios en la intensidad de las diferentes señales de las muestras caracterizadas. Por una parte, se puede decir que hay un comportamiento de ascenso o descenso de las señales conforme se aumenta o disminuye la cantidad de agua de la disolución precursora. Vemos que conforme disminuye la cantidad de agua, las señales se intensifican. En este sentido, podemos decir que las películas que están siendo depositadas con la disolución precursora que contiene menor agua y mayor cantidad de metanol están siendo más cristalinas inclinándose a la forma de estructuras tipo hexagonal.

Observando las señales pertenecientes a las muestras I8 vemos que no presentan señales intensas, pero en ambos casos (5 y 30 minutos de depósito) se presentan señales pequeñas correspondientes al empaquetamiento hexagonal. Las señales pertenecientes a las muestras I9, presentan señales intensas y mejor definidas para ambos casos (5 y 30 minutos de depósito) correspondiendo también al empaquetamiento hexagonal. Por otro lado, las muestras I5 e I6 presentan señales definidas e intensas, no tanto como las muestras I9 pero mejor



que las señales de las muestras I8 en un tiempo de depósito de 5 y 30 minutos, correspondiendo al tipo de empaquetamiento hexagonal. Por lo anterior decimos que las muestras I8 depositadas en un tiempo de 5 y 30 minutos presentan una estructura amorfa, las muestras I9 presentan una estructura más cristalina y las muestras I5 e I6 presentan una estructura no tan amorfa como las muestras I8 pero tampoco muy cristalinas como las muestras I9.

Lo anterior puede explicarse de la siguiente manera:

Las películas de las muestras I8 no presentan buena cristalinidad, esto debido a la disolución precursora con la cual se depositaron. La disolución precursora para estas muestras contiene una menor cantidad de metanol y mayor cantidad de agua respecto a las muestras I5 e I6, que tienen una relación metanol-agua de 110:20 ml respectivamente. La presencia de una mayor cantidad de agua evita que se evapore rápidamente el disolvente y las pequeñas gotas tengan contacto con el sustrato directamente. Esto puede checarsse con el diagrama de fases de la mezcla metanol-agua de la figura 57. La gota se expande en la superficie del sustrato y la reacción pirolítica ocurre conjuntamente a la formación de la película. Lo anterior genera muchas tensiones y hace que la película obtenida pueda estar fracturada, teniendo entonces valores de resistividad altos y no presente un empaquetamiento u ordenamiento cristalino que se distinga en la difracción de rayos X.

Cuando la disolución precursora tiene una cantidad de agua menor, respecto a las muestras I5 e I6, la temperatura de evaporación del disolvente es mucho menor comparado con las muestras depositadas con mayor agua en la disolución precursora (Figura 57). Esto implica que el disolvente pueda evaporar más fácilmente evitando en mayor cantidad que las gotas de la disolución tengan contacto con el sustrato. Así, podemos decir que la película se está formando a partir de las especies precursoras en un proceso de depósito químico en vapor, lo cual da a las especies precursoras una mejor movilidad sobre el sustrato para su acomodo, mejor aprovechamiento de la energía térmica del sustrato y por tanto una mayor cristalinidad.



Resumen:

- Las películas que se depositan con una mayor cantidad de agua en la relación metanol-agua del disolvente precursor pierden uniformidad y cristalinidad. Presentan valores de resistividad altos y velocidades de crecimiento bajas, aunque tienen una mayor transmitancia.
- Conforme se disminuye la cantidad de agua en la disolución precursora se aumenta la velocidad de crecimiento y se mejora la cristalinidad y la uniformidad de la película.
- Si la disolución precursora se deja reposar, las películas presentan mejor ordenamiento de los granos, los valores de resistividad de la película disminuyen, aunque la película presenta menor transmitancia. La evaporación parcial del disolvente o una interacción de los reactivos con éste, pueden ser algunas de las causas de esta modificación.
- Los mejores valores de conductividad se alcanzan para las películas depositadas con poca cantidad de agua en el disolvente y con el añejamiento de éste.
- El empaquetamiento de las películas depositadas con disolución precursora con menor cantidad de agua inicialmente corresponde al empaquetamiento hexagonal compacto, a partir del cual se acomoda la película depositada.
- La cristalinidad de la película es mejor a tiempos cortos. A tiempos más largos la misma incidencia de la disolución nebulizada sobre el sustrato disminuye su temperatura y los átomos no adquieren la energía suficiente para acomodarse en la mejor posición.



X. CONCLUSIONES

- La relación metanol-agua en la disolución precursora de las distintas sesiones de depósito y el envejecimiento de la misma, modifica el crecimiento de las películas delgadas (tamaño de grano y rugosidad) y cambia las propiedades optoelectrónicas de estas respectivamente; mientras que la estructura cristalina no presenta cambios de fase perceptibles.
- Los parámetros para tener una disolución precursora estable para el depósito de las películas delgadas son: Una cantidad de mezcla disolvente metanol-agua de 130 ml, en relación 110:20 ml de metanol-agua respectivamente, 5.2g de acacZn, 2.4g de acacAl y 1 ml de ácido acético como aditivo para la disolución en constante agitación por un tiempo de 20 minutos.
- Las condiciones óptimas para llevar a cabo el crecimiento de las películas delgadas son:

Temperatura de la base del sustrato	500°C
Flujo de gas de arrastre o director	50 u.a.
Flujo de gas portador o de empuje	20 u.a.
- El envejecimiento de la disolución precursora da a la película un mejor ordenamiento de los granos, los valores de resistividad bajan y la transmitancia disminuye.
- Las películas que en la disolución precursora tienen una menor cantidad de agua presentan valores de resistividad y transmitancia bajos; mientras que las películas depositadas con una mayor cantidad de agua en la disolución precursora presentan valores de resistividad y transmitancia altos.
- Las películas que presentan los mejores resultados para su uso como electrodos en celdas solares son aquellas que se depositaron con disolución precursora normal y envejecida en una relación 110:20 ml metanol-agua respectivamente y con un tiempo de depósito de 10,15 y 20 minutos.



XI. PERSPECTIVAS

1. Hacer un estudio de la disolución añejada seguramente aportaría más información con respecto a la morfología de las películas obtenidas en este caso.
2. Para trabajos futuros sería importante:
 - Modificar la cantidad de ácido acético en la disolución, lo que modificaría el pH y los equilibrios entre las especies, entonces, estudiar cómo cambian las propiedades de las películas obtenidas.
3. Valorar la cristalinidad, transmitancia y conductividad de las películas crecidas con la influencia que tienen los tratamientos térmicos a distintas atmósferas.



XIII. REFERENCIAS

1. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: Principles, methods, equipment and applications*, ed. K. Seshan. 2002, New York: William Andrew Publishing. 629.
2. *Zinc oxide-bulk, thin films and nanostructures*, ed. C. Jagadish and S. Pearton. 2006: Elsevier. 589.
3. *Thin Films and Nanostructures*, ed. L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, and O.J. Ilegbusi. Vol. 34. 2007, Nord Holland: Elsevier. 783.
4. *Transparent electronics: From synthesis to applications*, ed. A. Facchetti and T.J. Marks. 2010, Wiltshire: John Wiley & Sons. 448.
5. *Handbook of transparent conductors*, ed. D.S. Ginley. 2010, London: Springer. 533.
6. Morkoç, H. and Ü. Özgür, *Zinc oxide: Fundamentals, materials and device technology*. 2009, Weinheim: Wiley-VCH. 477.
7. *Handbook of microscopy for nanotechnology* ed. N. Yao and Z.L. Wang. 2005, New York: Kluwer Academic Publishers. 731.
8. CPoole, C.P., *Introduction to nanotechnology*. 2003, New Jersey: Jonh Wiley and Sons. 401.
9. Di Ventra, M., S. Evoy, and H.J. R., *Introduction to nanoscale science and technology*, ed. D.J. Lockwood. 2004, New York: Kluwer Academic Publishers. 611.
10. Shalimova, K.V., *Física de los semiconductores*. 1975, Moscú: MIR. 319.
11. Vigil Galán, O., *Introducción a la física del estado sólido*. 2009, México D. F.: Instituto Politécnico Nacional. 264.
12. Vigil, O., A. Martel, and M. Picquart, *Física de semiconductores*. 2008, México, D.F.: Trillas. 251.
13. Wilson, J.D. and A.J. Buffa, *Física*. 2003: Pearson Education. 417.
14. Vigil Galán, O., L. Hernández García, and G. Santana Rodríguez, *Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones*. 2011, México D. F.: Instituto Politécnico Nacional. 286.
15. Viñas, P. and L. Altres, *Circuitos y dispositivos electrónicos. Fundamentos de electrónica*: UPC. Universidad Politecnica de Catalunya. Barcelona, 1999.
16. Acosta Najarro, D.R., *Óxidos conductores transparentes, sus aplicaciones y su caracterización por diversas técnicas de microscopía*. Instituto de materiales nanoestructurados para tecnologías y aplicaciones avanzadas. Bulgaria, June 2008.
17. Martín, O. *Método para producir conductores transparentes*. 2009 [cited 2011 17 de septiembre]; Available from: <http://www.fierasdelaingenieria.com/metodo-para-producir-conductores-transparentes/>.
18. Murakoshi, K., et al., *Interfacial Electron Transfer Dynamics of Photosensitized Zinc Oxide Nanoclusters*, in *Nanostructured Materials*. 1997, American Chemical Society. p. 221-238.
19. Pérez Taborda, J.A., J.L. Gallego, and W. Stiven Roman, *Películas nanoestructuradas de óxido de zinc*. Scientia et Technica, 2008. XIV(39): p. 416-421.
20. Sharpe, A.G., *Química inorgánica*. 1996: Reverté. 784.
21. Brophy, J.J., *Electrónica fundamental para científicos*. 1979: Reverté. 510.
22. Tjong, S.C., *Nanocrystalline materials: Their synthesis-structure-property relationships and applications* 2006: Elsevier. 355.



23. Chopra, K.L., S. Major, and D.K. Pandya, *Transparent conductors: A status review*. Thin Solid Films, 1983. 102(1): p. 1-46.
24. Pramod S, P., *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. Materials Chemistry and Physics, 1999. 59(3): p. 185-198.
25. Neagu, R., et al., *Initial Stages in Zirconia Coatings Using ESD*. Chem. Mater., 2005. 17(4): p. 902-910.
26. Perednis, D., et al., *Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 2005. 474(1-2): p. 84-95.
27. Battaglia, C., et al., *Nanoimprint Lithography for High-Efficiency Thin-Film Silicon Solar Cells*. Nano Letters, 2011. 11(2): p. 661-665.
28. Monroy, B.M., et al., *Photoluminescence of As-Grown Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride: Influence of Atomic Hydrogen Abundance*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009. 9: p. 2902-2909.
29. Monroy, B.M., et al., *Growth of Silicon Nanoclusters on Different Substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. 6: p. 3752-3755.
30. Remolina, A., et al., *Variation in the structure and optical properties of polymorphous silicon thin films using dichlorosilane as silicon precursor*. Physica Status Solidi c, 2011. 8: p. 850-853.
31. Remolina, A., et al., *Polymorphous silicon thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition using dichlorosilane as silicon precursor*. Nanotechnology, 2009. 20(24): p. 245604.
32. Remolina, A., et al., *Variation in the structure and optical properties of polymorphous silicon thin films using dichlorosilane as silicon precursor*. Journal of Nanomaterials, 2011. 2011: p. 190632.
33. García-Sánchez, M.F., et al., *Synthesis and Characterization of Nanostructured Cerium Dioxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. 93(1): p. 155-160.
34. García-Sánchez, M.F., et al., *Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis*. Solid State Ionics, 2008. 179(7-8): p. 243-249.
35. *Critical heat flux on flow boiling of methanol-water mixtures in a diverging microchannel with artificial cavities*. P.H. Lin, B.R. Fu, Chin Pan. International Journal of Heat and Mass Transfer 54(2001) 3156-3166.
36. *Thermal decomposition of metal acetylacetonates mass spectrometer studies*. Joan Von Hoene, Robert G. Charles and William M. Hicka. Journal Physic Chemistry, 1958, 62(9), pp 1098-1101.
37. *The thermal decomposition of zinc acetylacetonate hydrate*. Gunter Rudolph and Malcolm C. Henry. Inorganic Chemistry, 1964,3(9), pp 1317-1318.



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la formación de bandas de energía.	7
Figura 2. Diagrama de bandas en diferentes materiales.	7
Figura 3. Gráfica comparativa de resistividad en semiconductores.	10
Figura 4. Estructuras cristalinas del ZnO	11
Figura 5. Equipo utilizado en el laboratorio para el depósito de las películas ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.	15
Figura 6. Esquema del crecimiento de las películas delgadas en varias etapas.	18
Figura 7. Esquema de la interferencia de los rayos x con los planos cristalinos.	21
Figura 8. Partes de un microscopio de fuerzas atómicas	23
Figura 9. Miliamperímetro conectado a un circuito en serie.	28
Figura 10. Gráfica representativa de la ley de Ohm	29
Figura 11. Esquema de una medida de resistencia con el método a dos puntas	30
Figura 12. Determinación de la resistencia R usando el método de las cuatro puntas.	31
Figura 13. Embudo contenedor de la disolución de partida.	37
Figura 14. Formación de la nube de disolución en el equipo ultrasónico.	37
Figura 15. Crecimiento de la película delgada sobre vidrio.	38
Figura 16. Imagen de las películas depositadas a 500°C y 550°C.	43
Figura 17. Gráfica de espesor de las muestras 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5 y 4-6.	44
Figura 18. Resistividad de las muestras 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5 y 4-6.	45
Figura 19. Transmitancia de las muestras 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5 y 4-6.	45
Figura 20. Imagen de las películas I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 e I5-0	46
Figura 21. Transmitancia de las muestras I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 e I5-0	47
Figura 22. Variación de la transmitancia con el tiempo de depósito de las películas I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 e I5-0.	47
Figura 23. Valores de espesor vs tiempo de depósito de las películas I5-5, I5-4, I5-3, I5-2 e I5-1	48
Figura 24. Valores de resistividad vs tiempo de depósito de las películas I5-5, I5-4, I5-3, I5-2, I5-1 e I5-0.	48
Figura 25. Imagen de AFM de la película I5-5 crecida por 30 minutos.	49
Figura 26. Imagen de AFM de la película I5-5 crecida por 5 minutos.	50
Figura 27. Difractogramas de las muestras I5-0, I5-5 depositadas en un tiempo de 5 y 20 minutos	50
Figura 28. Imagen de las películas I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 e I6-0	51
Figura 29. Transmitancia de las muestras I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 e I6-0	52
Figura 30. Valores de transmitancia vs tiempo de depósito de las películas I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 e I6-0.	53
Figura 31. Variación del espesor con el tiempo de depósito de las películas I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 e I6-0.	53
Figura 32. Variación de la resistividad con el tiempo de depósito de las películas I6-5, I6-4, I6-3, I6-2, I6-1 e I6-0.	54
Figura 33. Imagen de AFM de la muestra I6-5.	55
Figura 34. Imagen de AFM de la muestra I6-0.	55
Figura 35. Difractogramas de las muestras I6-5 crecidas por 5 y 30 minutos	56
Figura 36. Imagen de las películas I8-0, I8-1, I8-2, I8-3, I8-4 e I8-5	57
Figura 37. Transmitancia de las muestras I8-1, I8-2, I8-3, I8-4, e I8-5	58
Figura 38. Valores de transmitancia vs tiempo de depósito de las películas I8-1, I8-2, I8-3, I8-4, e I8-5.	58



Figura 39. Variación del espesor con el tiempo de depósito de las películas I8-1, I8-2, I8-3, I8-4, e I8-5.....	59
Figura 40. Variación de la resistividad con el tiempo de depósito de las películas I8-1, I8-2, I8-3, I8-4, e I8-5.....	60
Figura 41. Imagen de AFM de la muestra I8-0.....	60
Figura 42. Imagen de AFM de la muestra I8-5.....	61
Figura 43. Difractogramas de las muestras I-8 crecidas por 5 y 30 minutos	62
Figura 44. Imagen de las películas I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5	63
Figura 45. Transmitancia de las muestras I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5	63
Figura 46. Valores de transmitancia vs tiempo de depósito de las películas I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5.	64
Figura 47. Variación del espesor con el tiempo de depósito de las películas I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5.	64
Figura 48. Variación de la resistividad con el tiempo de depósito de las películas I9-0, I9-1, I9-2, I9-3, I9-4 e I9-5.	65
Figura 49. Imagen de AFM de la muestra I9-0.....	66
Figura 50. Imagen de AFM de la muestra I9-5.....	66
Figura 51. Difractogramas de las muestras I-9 crecidas por 5 y 30 minutos	67
Figura 52. Variación del espesor con el tiempo de depósito para cada crecimiento.....	68
Figura 53. Variación de la transmitancia con el tiempo de depósito para cada crecimiento.	69
Figura 54. Variación de la resistividad con el tiempo de depósito para cada crecimiento. 70	
Figura 55. Imágenes de las muestras depositadas con relación agua-metanol de 20:110 ml respectivamente durante un tiempo de 5 y 30 minutos.....	71
Figura 56. Imágenes de las muestras depositadas durante un tiempo de 5 y 30 minutos.72	
Figura 57. Diagrama de equilibrio de fases liquido-vapor del sistema metanol-agua	75
Figura 58. Análisis térmicos para (A) acacZn y B) acacAl.....	79
Figura 59. Difractogramas de las muestras I5 e I6 depositadas en tiempo de 5 y 30 minutos.	80
Figura 60. Formas de empaquetamiento cristalino, empaquetamiento hexagonal compacto; empaquetamiento cúbico compacto.....	810
Figura 61. Difractogramas de las muestras I8 (A) e I9 (B) depositadas en tiempo de 5 y 30 minutos.....	81



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de las condiciones para el depósito de películas delgadas en cada sesión de crecimiento	42
--	----



ABREVIATURAS

TCO	Óxido conductor transparente
ZnO:Al	Óxido de zinc impurificado con aluminio
ITO	Óxido de estaño impurificado con indio
acacZn	Acetilacetato de zinc
acacAl	Acetilacetato de aluminio
AFM	Microscopía de fuerza atómica
atm	Unidades de presión en atmósferas
TGA	Análisis térmico gravimétrico
ATD	Análisis térmico diferencial
nm	Nanómetros (10^{-9} m)
μm	Micrómetros (10^{-6} m)
UV-Vis	Región del espectro electromagnético ultravioleta visible