



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS EN ÓXIDO DE ESTAÑO DOPADO CON FLUOR
(FTO), ÓXIDO DE TUNGSTENO (WO_3) Y WO_3/FTO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO MECÁNICO ELECTRICISTA**

P R E S E N T A:

ISAAC RUIZ GARDUÑO

ASESOR:

DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES
U. P. A. E.
SUPERIORES-CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Síntesis y caracterización de películas delgadas en óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de tungsteno (WO₃) y WO₃/FTO

Que presenta el pasante: RUIZ GARDUÑO ISAAC

Con número de cuenta: 41103597-2 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Mecánica Eléctrica

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de abril de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Andrés Herrera Vázquez	
VOCAL	Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro	
SECRETARIO	M. en I. Felipe Díaz Del Castillo Rodríguez	
1er. SUPLENTE	Ing. José Armando González Urbina	
2do. SUPLENTE	Dra. Alma Guadalupe Vázquez Durán	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMPE/mtm*

DEDICATORIA

A mis abuelos que ya no están en esta vida, a ellos los recordaré y dedico esta tesis porque siempre fueron la inspiración hacia mi persona.

AGRADECIMIENTOS

Gracias al IFUNAM (Instituto de Física de la UNAM) y al laboratorio de materia condensada por brindarme la oportunidad de haber hecho esta tesis durante mi estancia en ella, muchas gracias al Dr. Francisco Hernández y al Dr. Carlos Magaña por apoyarme en todo momento en la realización de este trabajo; también agradezco a mis sinodales por sus observaciones y sugerencias para la mejora del trabajo. Mi especial agradecimiento al Dr. Dwight Acosta por sus grandes consejos, su interés, su amistad, cordialidad, apoyo y confianza que depósito en mí.

A mis padres y hermanos gracias por su apoyo incondicional, este proyecto personal es parte de ustedes; también a mis familiares y amigos que han sido un factor de motivación e inspiración.

Finalmente, gracias a mi alma mater (UNAM) me has dado mucho y siempre estaré en deuda contigo, mi esencia eres tú...”por mi raza hablará el espíritu”.

INDICE

RESUMEN.....	1
OBJETIVOS.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO 1.....	6
1.1 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	6
1.2 MODELOS DEL CRECIMIENTO DE LAS PD	7
1.2.1 POR ISLAS (TIPO VOLMER – WEBER).....	7
1.2.2 POR CAPAS (TIPO FRANK – VAN DER MERWE)	7
1.2.3 MIXTO (TIPO STRANSKY – KRASTANOV)	7
1.3 ROCÍO PIROLÍTICO	8
1.3.1 ROCÍO PIROLÍTICO NEUMÁTICO Y ULTRASÓNICO	9
1.3.2 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO	10
1.3.3 ATOMIZACIÓN ULTRASÓNICA	10
1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	11
1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	13
1.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	13
1.6 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS).....	15
1.7 ESPECTROSCOPIA UV-VIS	16
1.8 PROPIEDADES ELECTRICAS: MÉTODO DE 4 PUNTAS	17
1.9 ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	17
1.10 VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	19
1.10.1 CELDA ELECTROQUÍMICA.....	20
CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1 SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS.....	22
2.2 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS	22
2.2.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA PARA DEPOSITAR EL FTO 23	
2.2.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA PARA DEPOSITAR EL WO ₃ 24	
2.3 ROCÍO PIROLÍTICO.....	25
2.3.1 DEPOSICIÓN DE FTO EN ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO (RPU).....	26
2.3.2 DEPOSICIÓN DE WO ₃ y WO ₃ /FTO EN ROCÍO PIROLÍTICO NEUMÁTICO	27
2.4 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	27
2.5 ESPESOR DE LAS PELÍCULAS	28
2.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	28
CAPITULO 3. UNA APLICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	29
3.1 ELECTROCRÓMISMO	29
3.2 DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO	31

CAPITULO 4. RESULTADOS	32
4.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES	32
4.1.1 SEM EN MUESTRAS DE FTO	32
4.1.2 SEM EN MUESTRAS DE WO₃	33
4.1.3 SEM EN MUESTRAS DE WO₃/FTO	33
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	34
4.2.2 WO₃ DRX	36
4.2.3 WO₃/FTO DRX	36
4.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS	38
4.4 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	39
4.5 PROPIEDADES ÓPTICAS	41
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	42
CAPITULO 6. CONCLUSIONES	44
APENDICE A	45
INTERACCIONES EN LA INTERFACE ELECTRODO- ELECTROLITO	45
REFERENCIAS	46

RESUMEN

Se depositaron películas delgadas (PD) de diversos óxidos conductores transparentes (TCO), puras y dopadas sobre sustratos de vidrio tales como: óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{: F}$) o FTO (*Fluor Tin Oxide*) por sus siglas en inglés y óxido de tungsteno (WO_3); las películas de FTO funcionaron como sustrato para depositar WO_3 mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) y neumático (RPN) respectivamente gracias a la versatilidad de la misma. Se depositaron 20 ml de solución precursora sobre sustratos que fueron mantenidos a 300°C , 350°C , 360°C , 440°C y 470°C durante el proceso se utilizaron presiones de 15 y 16 psi; se usaron tiempos variables de depósito en función de los depósitos a ser realizados.

Las películas delgadas se estudiaron y caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) espectroscopia UV y Visible, método de 4 puntas y voltametría cíclica, con la finalidad de conocer sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

Se encontró que las propiedades de las películas delgadas dependen fuertemente de su morfología superficial, composición de la solución precursora, modalidad de la técnica de depósito, el dopaje con otros compuestos, limpieza de los sustratos y de los parámetros de depósito. Así mismo se observó la influencia del dopaje de los TCO en la morfología superficial y crecimiento de los granos de las películas

En general, se obtuvieron películas regulares, compactas y homogéneas; en las películas de FTO se validó su alta transparencia, su estructura cristalina tetragonal, buena conductividad eléctrica, resistividad y resistencia por cuadro; el espesor promedio de la película fue de $1.0858\ \mu\text{m}$ y tamaño de grano promedio de $1.7793\ \text{e-}4\ \mu\text{m}$; las películas de WO_3 presentan una estructura cristalina monoclinica y tiene una gran capacidad para cambiar sus propiedades ópticas (reversibilidad de coloración), bajo un estímulo eléctrico externo; su espesor promedio fue de $0.341\ \mu\text{m}$ con tamaño de grano promedio de $0.447\ \mu\text{m}$. En las películas delgadas de WO_3 depositada sobre sustrato de FTO con un espesor promedio de $0.7972\ \mu\text{m}$ y tamaño de grano promedio de $3.173\text{e-}4\ \mu\text{m}$; se observó buena resistencia por cuadro y conductividad eléctrica. Se indujo el comportamiento electrocrómico, mediante voltametría cíclica y se pudo observar la reversibilidad de su coloración, es decir, el cambio de coloración de oscuro a claro, mediante la aplicación de potenciales entre $-1600\ \text{mV}$ a $1600\ \text{mV}$ se llevó a cabo este proceso de óxido reducción.

OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo de investigación es la *síntesis, caracterización y estudio de películas delgadas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de tungsteno (WO_3) y WO_3 depositado sobre FTO (WO_3/FTO)* y con base a este enfoque se plantean los siguientes objetivos específicos para su respectivo estudio.

- Sintetizar películas delgadas FTO y WO_3 mediante la técnica de rocío pirolítico
- Variar sistemáticamente los parámetros de depósito, como:
 - Cantidad de solución
 - Tiempo de depósito
 - Temperatura
- Caracterizar y analizar sus propiedades eléctricas, estructurales y ópticas mediante:
 - Difracción de rayos X
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - Método eléctrico de 4 puntas
 - Espectroscopia UV-VIS
 - Voltametría cíclica
- Correlacionar las propiedades físicas de las PD obtenidas con los de la literatura u otras investigaciones
- Estudiar las propiedades electrocrómicas de las películas de óxido de tungsteno depositadas sobre FTO.

INTRODUCCIÓN

Una película delgada se puede definir como un material bidimensional creada por condensación de especies atómicas, moleculares o iónicas de la materia. La fabricación de películas delgadas sobre un sustrato cristalino se realiza por el depósito de átomos. El tema de películas delgadas en la actualidad está en rápido desarrollo [2] debido a su importancia tanto en desarrollo de las ciencias básicas como en las aplicaciones tecnológicas [4]. Este avance se ha debido en primer lugar a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. El rápido avance producido en los dispositivos electrónicos no hubiese tenido lugar sin en el desarrollo de unos nuevos procesos de deposición de películas, mediante las cuales se consiguen obtener láminas delgadas de muy alta calidad y excelentes características [5]. La tecnología de película delgada se basa en tres fundamentos: síntesis, caracterización y aplicaciones [1].

El depósito de las películas se clasifica en dos categorías generales:

Síntesis química y síntesis física.

- Depósito químico: Es cuando un precursor, fluido volátil originado en procesos químicos, se condensa en una superficie. Un ejemplo es la técnica de deposición de vapor químico (CVD) usada para producir materiales sólidos laminares de mayor pureza y alto rendimiento en la industria de semiconductores.
- Deposición física: Se refiere a una amplia gama de tecnologías en las que un material se libera de una fuente en forma gaseosa o de vapor y se deposita sobre un sustrato. Las dos técnicas más comunes de deposición de vapor físico (PVD) son la evaporación térmica y pulverización catódica (Sputtering) [6].

De esta división general, a la vez se clasifican en subcategorías en donde se pueden utilizar varias técnicas de depósito, para el caso de métodos físicos se reportan:

- Evaporación térmica (calefacción por radio frecuencia RF)
- Evaporación de haz de electrones
- Erosión catódica (magnetron sputtering DC y RF)
- Deposición por láser pulsado (PLD)

Con respecto a métodos químicos se encuentran:

- Fase gaseosa (deposición química por vapor CVD, deposición de vapor químico por láser y deposición de vapor químico por plasma).
- Fase líquida (electrodeposición, baño químico, rocío pirolítico, proceso sol-gel, epitaxia en fase líquida).

La deposición por rocío pirolítico es adecuada para la obtención de películas finas de óxidos conductores transparentes, debido a su bajo costo y su versatilidad, para los óxidos conductores (WO_3 y FTO) que se estudiaron en este trabajo, debido a su alta tasa de

crecimiento, facilidad de adición de diversos materiales dopantes, capacidad de reproducción, capacidad de producción en masa para revestimientos uniformes de gran superficie y lo más importante es de bajo costo [7].

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son una clase única de materiales que exhiben simultáneamente elevada conductividad eléctrica y alta transparencia en el rango visible del espectro (400-800 nm).

Las películas de TCO son de gran importancia en la sociedad de hoy, se mencionan algunos campos de aplicación de la tecnología de películas delgadas [8]:

- En la fabricación de máquinas, motores y herramientas de corte.
- Fabricación de componentes ópticos.
- Fabricación de dispositivos electrónicos de estado sólido.
- Construcción de superficies bidimensionales.
- Fabricación de celdas fotovoltaicas y colectores térmicos solares.
- Fabricación de pantallas (monitores).
- Fabricación de sensores.
- Modificación de la apariencia estética de elementos ornamentales y de consumo.
- Regular la adhesión celular en la superficie de prótesis quirúrgicas.

Investigaciones anteriores del SnO₂ dopado con F determinaron que la morfología de la película, junto con sus propiedades ópticas y eléctricas, podrían modificarse mediante la variación de diferentes parámetros como el tiempo de deposición, el precursor de estaño, los aditivos, temperatura o tasa de crecimiento [9]. El óxido de estaño es un TCO típico que tiene conductividad de tipo n y una brecha de banda ancha (3.6 eV). Las películas de óxido de estaño son atractivas para muchos dispositivos optoelectrónicos debido a sus propiedades combinadas únicas, tales como buena conductividad eléctrica, alta transparencia en la parte visible del espectro, estabilidad incluso a altas temperaturas y excelente resistencia a ácidos fuertes y bases a temperatura ambiente [10]. Es bien conocido que la conductividad de las películas de óxido de estaño puede mejorarse mediante un dopado adecuado. También se ha observado que las películas de óxido de estaño dopadas con F tienen una mayor conductividad, transmitancia y reflectividad infrarroja que en películas no dopadas [11].

Entre los TCO, el óxido de tungsteno (WO₃) es de gran interés tecnológico, ya que entre otras propiedades presenta el fenómeno electrocromático [12]; debido a los efectos de coloración asociados con diversos procesos [13]. Hasta la actualidad, las películas WO₃ han mostrado la mayor eficacia de coloración y decoloración [12] ya que son capaces de modificar sus propiedades, mediante la aplicación de una tensión eléctrica [14]. Las propiedades de las películas delgadas WO₃ son muy dependientes del método usado en su preparación las cuales influyen en: la estructura cristalina, composición química,

morfología superficial, estabilidad química y térmica, porosidad y estabilidad de fase de las estructuras resultantes. Un profundo conocimiento de la estructura y estabilidad de las películas delgadas WO_3 y $\text{SnO}_2:\text{F}$ es, por lo tanto, de importancia para su uso eficaz en aplicaciones prácticas de dispositivos basados en las mismas [13].

En el presente trabajo se han sintetizado y estudiado películas delgadas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) sobre vidrio para ser usadas como sustrato de películas de óxido de tungsteno (WO_3), ambas fueron obtenidas a partir de la técnica de rocío pirolítico neumático y rocío pirolítico ultrasónico respectivamente. Así mismo se ha realizado un amplio estudio de sus características eléctricas, estructurales y ópticas.

CAPÍTULO 1.

1.1 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

El crecimiento de una capa delgada lleva involucrado una serie de procesos a nivel microscópico, los cuales determinan en gran medida la estructura, morfología y propiedades físico-químicas del material. Aunque existen diferentes técnicas, tanto de origen físico como químico, ciertos aspectos básicos del mecanismo de crecimiento son comunes para todas ellas.

Etapas iniciales del crecimiento de un recubrimiento durante un proceso de fase vapor, para una superficie ideal sobre la que se condensa un gas de átomos o moléculas.

- Fuente de vapor
- Transporte, arribo y acomodo de moléculas y/o átomos sobre la superficie
- Difusión superficial de las especies sobre la superficie
- Nucleación
- Coalescencia
- Crecimiento de la película continua

Las etapas de nucleación y de crecimiento, dependen de varias condiciones o parámetros de depósito, tales como la temperatura de crecimiento, tasa de crecimiento, química del material de depósito, el tipo de sustrato y su estructura.

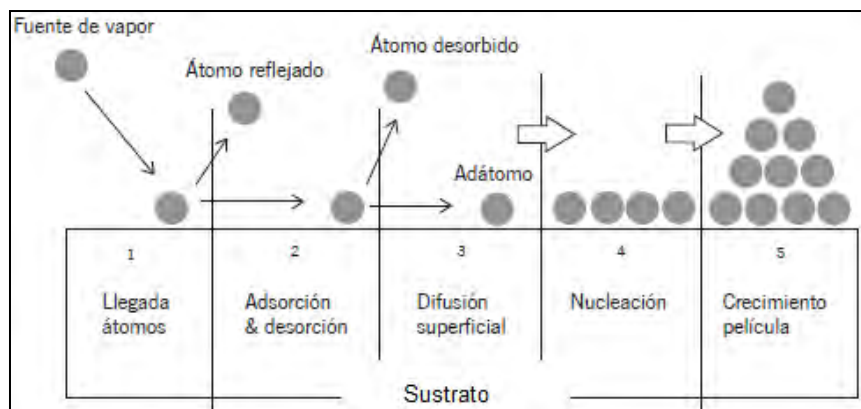


Figura 1. Etapas de crecimiento de las PD.

En la interacción con la superficie los átomos pierden energía hasta alcanzar el equilibrio térmico con la superficie, quedando finalmente adsorbidos con energía de enlace. Si la interacción es débil o nula, los átomos ceden una parte de su energía a la red y no se adsorben sino que se reflejan, con energía de E_{ref} (colisión elástica).

Difusión superficial: En este proceso de difusión, los átomos o moléculas pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. Estas posiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, defectos. La partícula quedaría incorporada en la superficie iniciando un sitio de nucleación.

Nucleación: dependiendo de la energía de enlace de los átomos a la superficie, los núcleos deben alcanzar un tamaño crítico para que puedan ser estables, agregación de átomos, maduración y coalescencia (crecimiento lateral); se forma una o varias capas después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas.

1.2 MODELOS DEL CRECIMIENTO DE LAS PD

Existen tres modelos básicos de nucleación y crecimiento relacionados con las energías de adsorción (E_{ads}) y de enlace (E_{enl}) entre los átomos que forman la capa:

1.2.1 POR ISLAS (TIPO VOLMER – WEBER)

- La fuerza de atracción entre los átomos de la película es más fuerte que la que tienen con sustrato.
- Requiere cierta movilidad de los átomos sobre la superficie.
- $E_{ads} < E_{enl}$

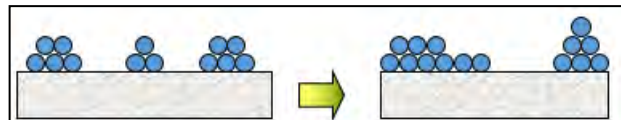


Figura 2. Representación del modelo Volmer-Weber.

1.2.2 POR CAPAS (TIPO FRANK – VAN DER MERWE)

- Fuerza de atracción entre el sustrato y los átomos adsorbidos es más fuerte que los enlaces entre átomos.
- Requiere buena movilidad atómica.
- $E_{ads} > E_{enl}$



Figura 3. Representación del modelo Frank-Van Der Merwe.

1.2.3 MIXTO (TIPO STRANSKY – KRASTANOV)

- Requiere las mismas condiciones que para el crecimiento por capas.

- Inicialmente los átomos de la película forman varias monocapas completas sobre el sustrato y después comienza el crecimiento en islas sobre esas capas.

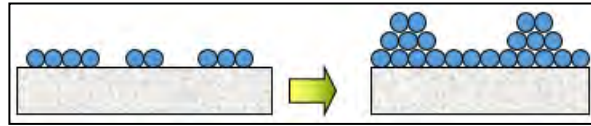


Figura 4. Representación del modelo Stransky-Krastanov.

1.3 ROCÍO PIROLÍTICO

Es una de las técnicas importantes y versátiles, para sintetizar nano-materiales y cubrir sustratos con recubrimientos de película delgada; se deposita formando un aerosol sobre una superficie caliente. Los reactivos químicos se seleccionan de manera que los productos distintos del compuesto deseado sean volátiles a la temperatura de la deposición [15] la solución precursora, es generalmente acuosa con mezcla de solventes con el fin de reducir la tensión superficial de las gotas y aumentar su volatilidad en el proceso [16], las gotas de aerosol sufren evaporación del disolvente y precipitación de soluto, seguido de secado y termólisis de la partícula precipitada conforme se aumenta la temperatura.

Un equipo de rocío pirolítico consiste de un atomizador, soluciones precursoras, calentador del sustrato, suministro de energía y controlador de temperatura, como se muestra en la figura 5. Los siguientes atomizadores son generalmente usados en rocío pirolítico: aire comprimido (el líquido es expuesto a una corriente de aire), atomizador ultrasónico (con frecuencias ultrasónicas se produce la longitud de onda corta necesaria para una atomización fina) y atomizador electrostático (el líquido es expuesto a un campo eléctrico alto) [17].

Esta es una técnica relativamente simple y económica para obtener películas homogéneas y con buena adherencia al sustrato, el sustrato almacena la energía para que ocurra la descomposición y la recombinación para la sinterización y cristalización de cúmulos de material [18] formando una película delgada uniforme, compacta y regular. Uno puede variar fácilmente la concentración del dopante y por lo tanto variar las propiedades de las películas; además no requiere sustratos o químicos de alta calidad. El método ha sido empleado para la deposición de películas y multicapas de películas delgadas pueden prepararse por esta técnica. Se ha usado por varias décadas en la industria del vidrio, en la producción de celdas solares [17] y pueden ser producidos ya que no requiere el uso de vacío [19].

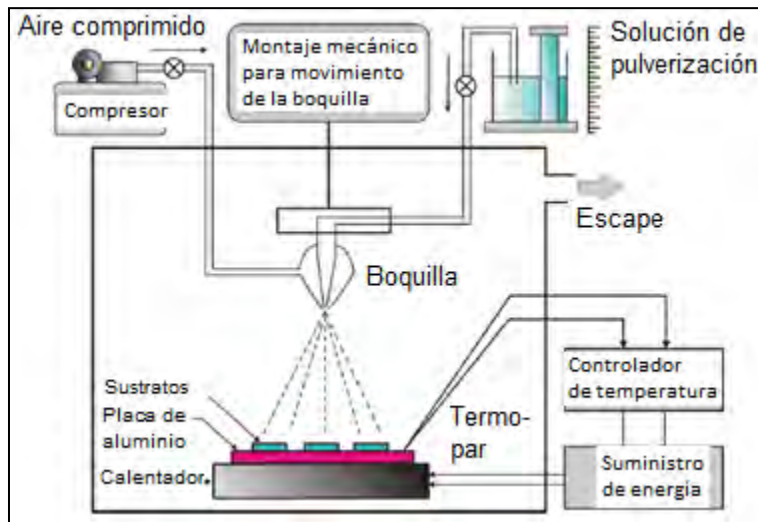


Figura 5. Diagrama esquemático del método de rocío pirolítico.

1.3.1 ROCÍO PIROLÍTICO NEUMÁTICO Y ULTRASÓNICO

La técnica de rocío pirolítico neumático (Pneumatic Spray Pyrolysis, PSP) se ha utilizado generalmente para producir películas delgadas de óxidos conductores transparentes (TCO) aún bajo costo que involucran TCO muy interesantes tales como: óxido de zinc (ZnO), óxido de estaño y óxido de indio (ITO). Desde la aparición de rocío pirolítico ultrasónico (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP), se ha prestado más atención en esta técnica debido a varias ventajas sobre el método PSP; tales como la baja presión [20], reduce el exceso de pulverización, el consumo de energía y las emisiones [21] y también resulta en destacar su boquilla [20], ya que da lugar a gotitas con pequeño tamaño (1-100 μm frente a 10-100 μm para boquillas de presión), distribución de tamaño menor y esfericidad más fina. La composición de las nanopartículas sintetizadas o de la película se puede modificar fácilmente mediante cambios de los parámetros de procesamiento.

La técnica USP le da un control total sobre los parámetros de proceso más importantes, como:

- Solución precursora
- Composición precursora (tipo de TCO a utilizar)
- Temperatura del sustrato

Los métodos de rocío pirolítico han demostrado ser una herramienta poderosa para la producción de películas delgadas, su rentabilidad buena comparada con otras técnicas de deposición, tasa de producción rápida y continua, se trabaja sin necesidad de vacío; son algunas características que han planteado estas técnicas. Estas ventajas permiten un mejor control sobre el crecimiento de las películas y por lo tanto pueden producirse películas homogéneas y transparentes [21].

1.3.2 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO

En el proceso de deposición por roció pirolítico, se pulveriza una solución precursora por medio de un gas neutro (por ejemplo, nitrógeno) formando un aerosol, para que llegue al sustrato en forma de gotas muy finas. La solución precursora y la temperatura del sustrato, reaccionan para formar un compuesto químico sobre él. Los reactivos químicos se seleccionan de manera que los productos distintos del compuesto deseado se volatilicen a la temperatura de deposición como se muestra en la figura 6.

Las propiedades de las películas dependen de la relación anión a catión, velocidad de pulverización, temperatura del sustrato, medio ambiente, gas portador, tamaño de gota y también la velocidad de enfriamiento después de la deposición. El espesor de la película depende de la distancia entre la boquilla de pulverización y el sustrato, temperatura del sustrato, concentración de la solución y la cantidad de solución precursora pulverizada. Una condición ideal de deposición es cuando la gota se aproxima al sustrato justo cuando el solvente es completamente removido. Lampkin mostró que dependiendo de la velocidad y dirección de la gota, una gota se aplanara, saltara a lo largo de la superficie o permanecerá sin moverse [22].

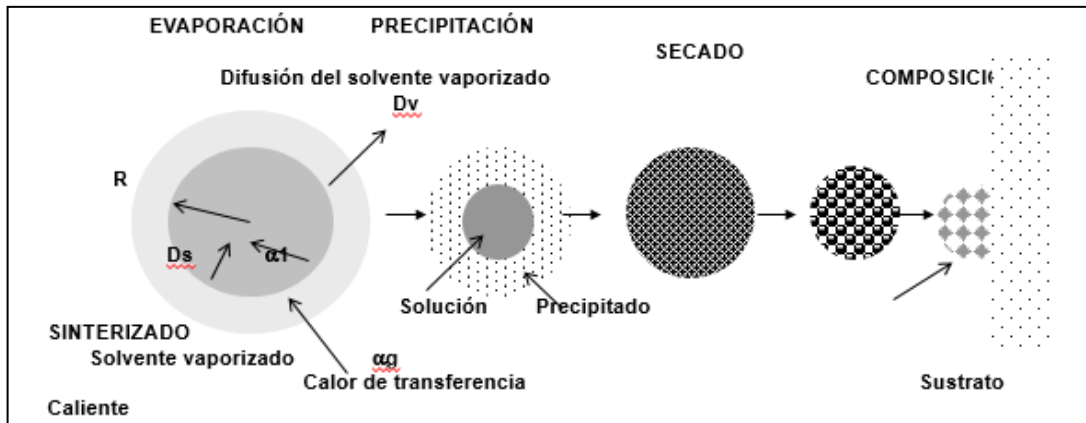


Figura 6. Etapas de formación de las gotas.

1.3.3 ATOMIZACIÓN ULTRASÓNICA

Las operaciones críticas para la técnica de roció pirolítico es la obtención de gotas uniformes y finas y su descomposición térmica controlada, aunque tales atomizadores no son suficientes para obtener gotas de tamaño micrométrico o submicrométrico ni para controlar su distribución de tamaños. Por tal motivo algunas técnicas de atomización se han desarrollado recientemente y se utilizan de manera eficaz en la preparación de películas delgadas.

Para obtener gotas de tamaño micrométrico y submicrométrico uniformemente distribuidos se ha utilizado un nebulizador ultrasónico para la evaporización de las soluciones, el vapor generado es transportado a través de una tubería de gas y aire al sustrato calentado. La solución se convierte en pequeñas gotas por las ondas ultrasónicas, su distribución es estrecha y sin inercia en su movimiento de manera que pueden ser transportados las gotas. El solvente se evapora a medida que las gotas se aproximan al sustrato. Los reactivos se difunden al sustrato y es producida una reacción heterogénea que conduce a la formación de una película delgada, como se observa en la figura 7 [22].

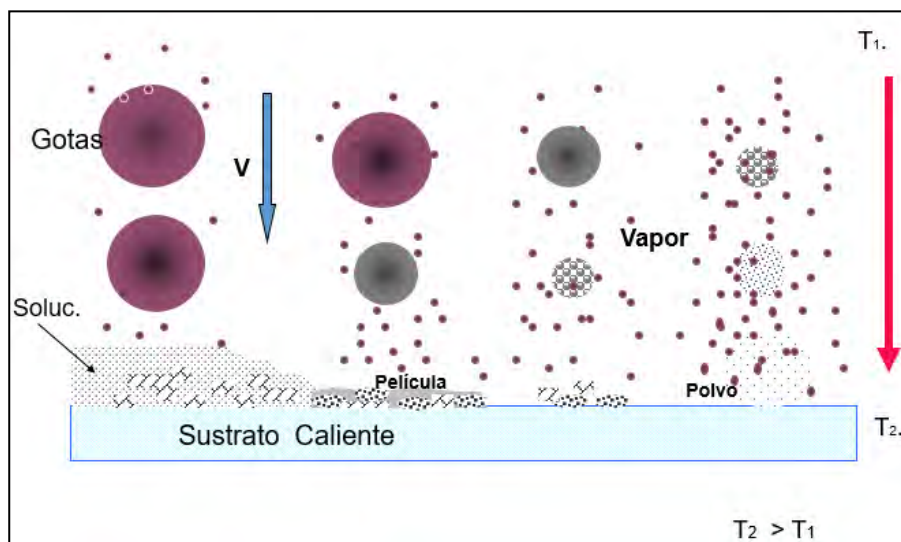


Figura 7. Influencia del tamaño de gota.

1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Es una técnica no destructiva porque los fotones al ser partículas en reposo nula y libres de carga interactúan con la materia de manera suave, para caracterización es de las más potentes [24] utilizadas para el análisis estructural de películas delgadas [16] y se puede usar para determinar la composición de una fase de muestra, deformación residual, estructura cristalina, epitaxia y orientación [25].

Cuando un haz de rayos X pasa a través de un conjunto de átomos, las cortezas electrónicas de los átomos interactúan con la onda incidente dispensándola mediante procesos elásticos e inelásticos, en la figura 8 se muestra el esquema DRX. Sus características principales son consecuencias de ser una sonda electromagnética de la materia con una longitud de onda ($\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$) de magnitud muy parecida al espacio interplanar de los sólidos.

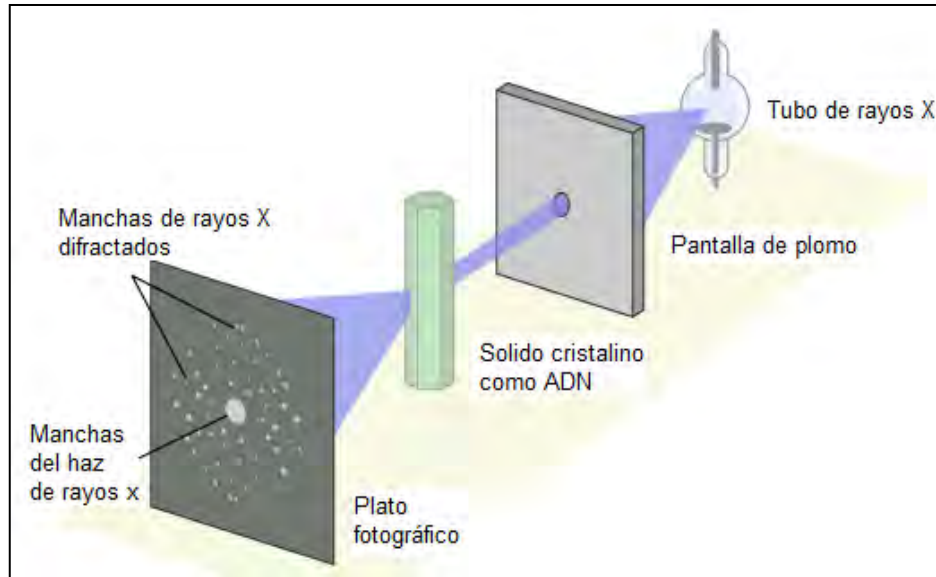


Figura 8. Esquema de la técnica de difracción de rayos X.

En general la configuración del diagrama de difracción depende de la estructura cristalográfica, del compuesto (monoclínico, ortorrómbico, etc.). Las posiciones de los máximos dependen de las distancias interplanares y de la posición de los átomos en la celda unidad [24]. La relación básica que describe la difracción de rayos X (DRX) es conocida como Ley de Bragg [16] [26], en la figura 9 se muestra su modelo:

$$2d_{hkl} \sin (\theta) = n\lambda$$

Donde:

- d_{hkl} = Distancia interplanar
- θ = Ángulo de Bragg entre el haz incidente y el plano del cristal
- λ = Longitud de onda de los rayos X incidentes
- hkl = Índice del plano cristalino
- n = Numero entero

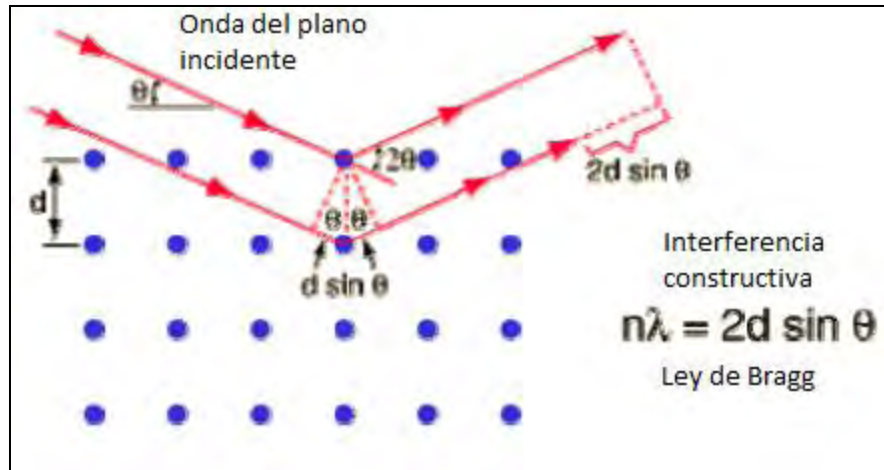


Figura 9. Representación de la difracción de Bragg en un material cristalino.

1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica ha revolucionado el conocimiento de ciencias como la biología o la medicina, aunque su campo de aplicación se ha extendido a la mayoría de disciplinas científicas, incluidas las de materiales. La principal ventaja de este tipo de microscopía es alcanzar una extraordinaria resolución y amplificación de la imagen de la muestra. Estas magníficas propiedades se deben a que la fuente de iluminación usada es un haz de electrones. Por tanto una vez entendido los fundamentos técnicos de la microscopía óptica serán también fáciles de entender los de la microscopía electrónica y para su descripción, nos vamos a basar inicialmente en el microscopio electrónico de barrido (SEM) [27].

1.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando la información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100\text{\AA}$), la gran profundidad de campo que resuelve una imagen tridimensional de la muestra. El SEM que se utilizó para el análisis de la muestra de este trabajo se observa en la figura 10.

El microscopio electrónico de barrido es equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar:

- Un detector de electrones secundarios para obtener imágenes morfológicas de alta resolución

- Un detector de electrones retrodispersado que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie
- Un detector de energía dispersiva que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis de distribución de elementos en superficie [27]. Tiene componentes comunes con el Microscopio electrónico de Transmisión (TEM) tales como el cañón de electrones, sistema de vacío, lentes condensadora y objetivo [28].

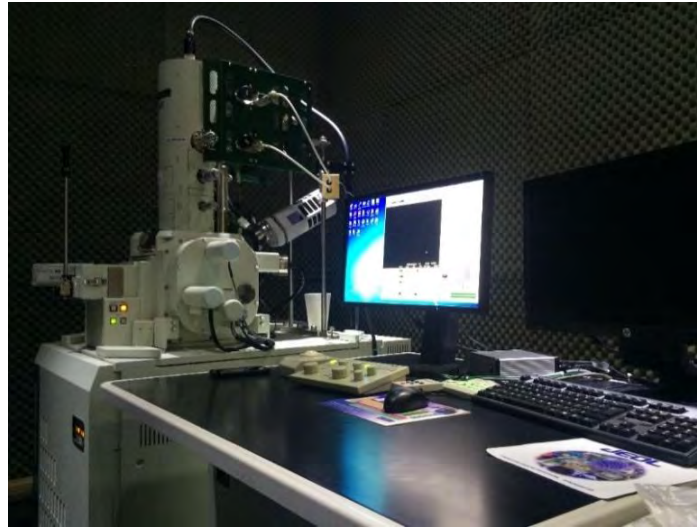


Figura 10. SEM modelo JEOL 7800F.

En el SEM los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío alrededor de 10^{-7} Torr, figura 11. En ella el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25000 – 50000 nm hasta unos 10 nm, es decir su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual [29].

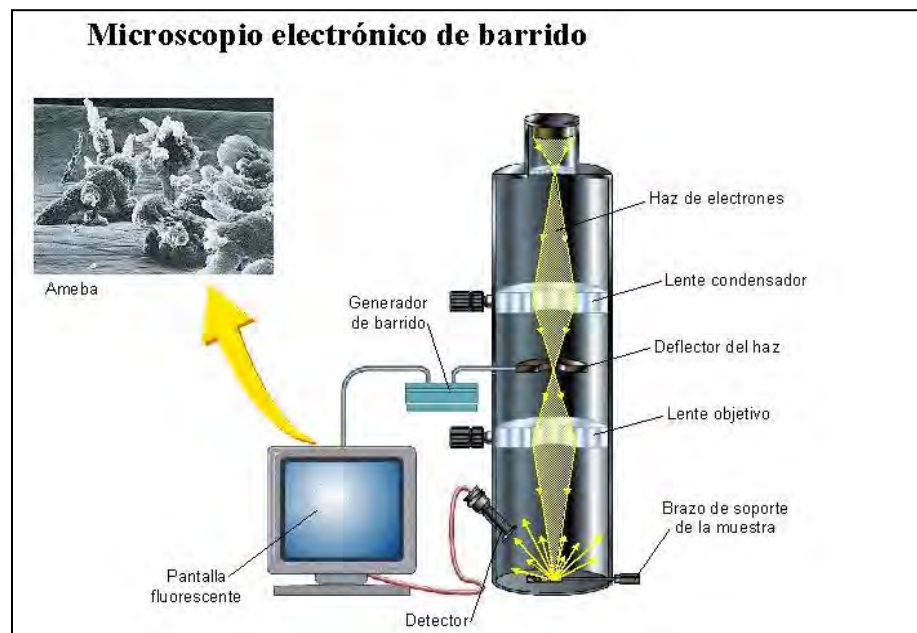


Figura 11. Componentes principales durante la emisión de electrones en un equipo SEM.

1.6 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Los sistemas EDS suelen estar integrados en un instrumento SEM (Microscopio Electrónico de Barrido) o EMPA (Micro Analizador de Sondas de Electrones). Los sistemas EDS incluyen un detector de rayos X, nitrógeno líquido para mantener regulada la temperatura del detector, y software para recolectar y analizar los espectros de energía, como se muestra en la figura 12. El detector está montado en la cámara de muestras del instrumento principal en el extremo de un brazo largo el cual está el dispositivo de refrigeración.

Un detector EDS contiene un cristal que absorbe la energía de los rayos X entrantes por ionización. La absorción de rayos X convierte así la energía de los rayos X individuales en voltajes eléctricos de tamaño proporcional; Los impulsos eléctricos corresponden a los espectros característicos del elemento [30]. Las partes principales del espectrómetro son [31]:

- El detector
- El procesador electrónico
- El analizador multicanal

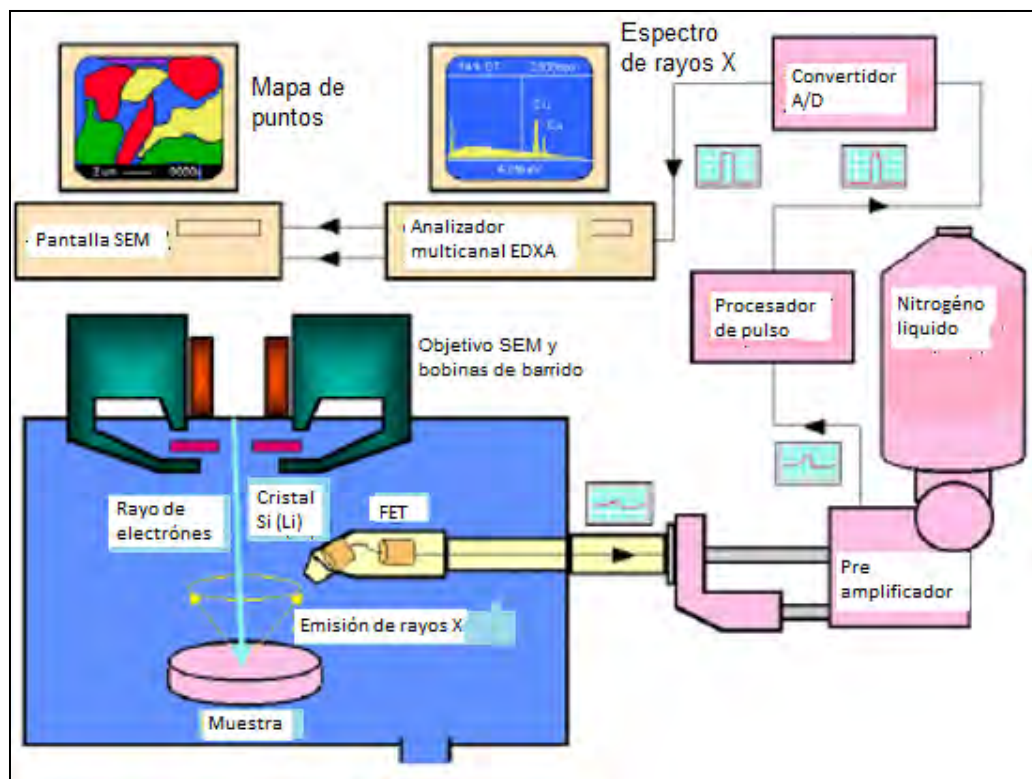


Figura 12. Elementos de un espectrómetro de rayos X.

Características:

- El usuario puede adquirir un espectro elemental completo en sólo unos segundos. El software de soporte permite identificar fácilmente los picos, lo que hace que EDS sea una gran herramienta de reconocimiento para identificar rápidamente fases desconocidas antes del análisis cuantitativo. Por estequiometría se pueden identificar las fases químicas.
- El EDS puede usarse en modo semi-cuantitativo para determinar la composición química por relación de altura de pico con respecto a un estándar.

Un espectro EDS típico se representa como un gráfico de rayos x frente a la energía (en keV). Los picos de energía corresponden a los diversos elementos de la muestra. Generalmente son estrechas y fácilmente resueltas, pero muchos elementos producen múltiples picos que pueden llegar a traslaparse [30].

1.7 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Es una técnica analítica y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia [32]. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma [33].

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorbancia y rotura de enlaces) [34], figura 13. Esta espectroscopia de absorción utiliza radiaciones electromagnéticas entre 190 nm y 800 nm y se divide en las regiones ultravioleta (UV, 190-400 nm) y visible (VIS, 400-800 nm). Dado que la absorción de la radiación ultravioleta o visible por una molécula conduce a la transición entre los niveles de energía electrónica de la molécula [35] [36].

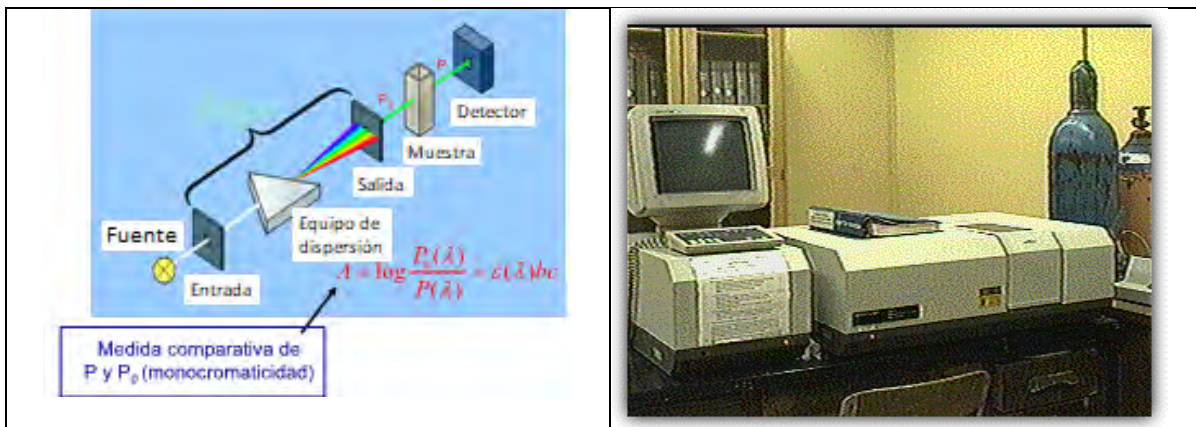


Figura 13. Equipo UV-VIS.

1.8 PROPIEDADES ELECTRICAS: MÉTODO DE 4 PUNTAS

La determinación de la resistividad o conductividad de una muestra es de gran utilidad porque con ello se puede saber a qué área o campo de las PD se puede aplicar. El método de cuatro puntas es comúnmente usado para medir la resistividad en semiconductores, esta es una medición absoluta sin recurrir a los estándares de calibración (usualmente los equipos están calibrados antes de hacer las medidas) y es usado a veces para proveer estándares para otras mediciones de resistividad [39]. En este caso, a menudo se utiliza la técnica de Van Der Pauw para determinar la resistividad de la muestra. Una geometría común para tal medición tiene 4 contactos eléctricos en las cuatro esquinas de una muestra aproximadamente cuadrada. Sin embargo, la técnica de Van Der Pauw es aplicable para una muestra de forma arbitraria siempre y cuando el espesor de la muestra sea conocido y sea uniforme, las áreas de contacto sean pequeñas y los contactos estén todos en el perímetro de la muestra.

Van Der Pauw encontró un método para determinar la resistividad de muestras con las condiciones siguientes:

- a) Los contactos están en la circunferencia de la muestra
- b) Los contactos son de tamaño micrométrico
- c) La muestra tiene espesor uniforme
- d) La superficie de la muestra está conectada por separado y la muestra no tiene agujeros aislados

1.9 ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Se determina principalmente por perfilometría mecánica, óptica y microscopía (óptica y/o electrónica). El espesor de la película depende de varios parámetros de deposición, en el caso de RP de la distancia entre la boquilla de pulverización y el sustrato, la temperatura del sustrato, la concentración de la solución y la cantidad de la solución precursora pulverizada [22].

Perfilometría mecánica:

En este tipo de técnicas se mide un cambio de alturas en la muestra, haciendo pasar sobre la superficie de la muestra una punta de diamante de aproximadamente 10 μm de radio, como se muestra en la figura 14. La punta se mueve horizontalmente a distintas velocidades sobre la superficie de la muestra y unos sensores electromagnéticos detectan los movimientos verticales, dando como resultado un perfil de alturas, por ello, a esta técnica se le conoce como perfilometría. Los perfilómetros, son capaces de medir cambios de altura (escalones) desde 20 nm hasta 65 μm , con una resolución aproximadamente 1nm [16].

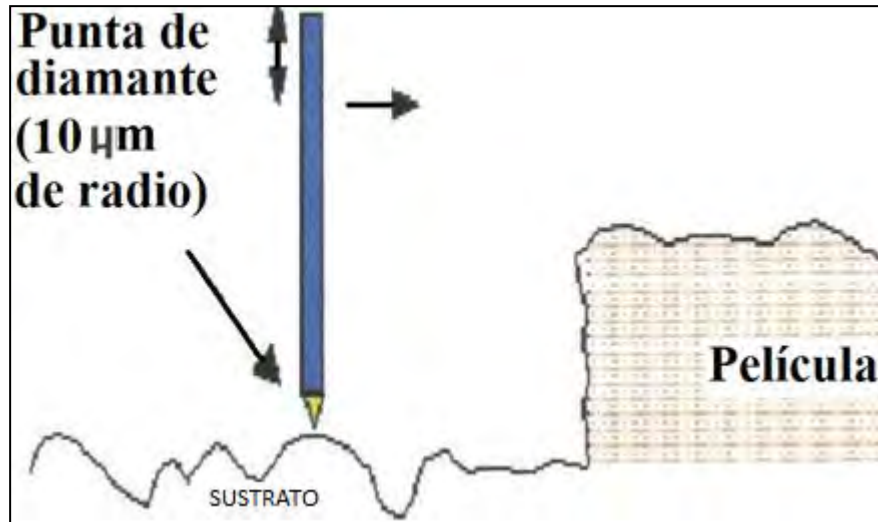


Figura 14. Esquema de un perfilometro mecánico.

Perfilometría óptica:

El espesor se determina por interferencia entre la luz que se refleja desde la superficie y la luz que se desplaza a través de la película, figura 15. Dependiendo de la fase relativa de la luz de reintegración a la reflexión superficial, la interferencia puede definirse como constructiva o destructiva. La interferencia implica tanto información de amplitud como de fase [41].

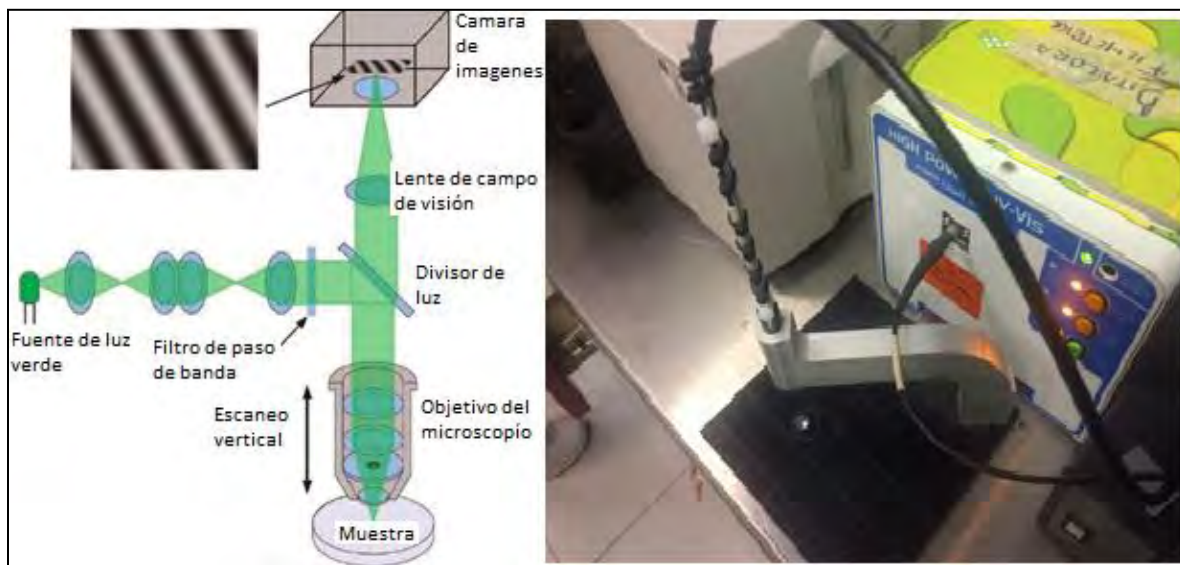


Figura 15. Esquema de un perfilometro óptico.

1.10 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Es un método electroquímico para el estudio de las propiedades electrocrómicas de las PD, en el cuál se escanea un potencial aplicado en forma cíclica para una celda electroquímica que consta de un sistema de tres electrodos y cuya respuesta se traduce en corriente. Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica [42], permite la medición de los procesos de reducción – oxidación (Red-Ox) [16], mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, [42] y es usado para estudiar el comportamiento de difusión de las especies en la superficie de un electrodo [16], información sobre sus reacciones [43], así como el efecto de intercalación del agente oxidante y/o fenómeno intersticial entre la superficie del electrodo y electrolito [16]. Mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones [42]. En los ensayos de voltametría cíclica (VC) el electrodo de trabajo es sometido a una tensión triangular y se miden las señales de tensión y corriente. El resultado de la medida de voltametría cíclica se refleja en un voltamograma en el que la corriente medida se representa en función de la tensión aplicada [44] tal y como se aprecia en la figura 16.

Características de los voltamogramas:

- En un potencial positivo de E^0 , únicamente las corrientes no farádicas fluyen por un momento.
- Cuando el potencial alcanza la vecindad de E^0 , la reducción comienza y la corriente empieza a fluir.
- A medida que el potencial continúa creciendo más negativo, la concentración superficial del reactivo debe caer, por lo tanto el flujo a la superficie y la corriente aumentan.
- A medida que el potencial se mueve más, la concentración cae a casi cero y la transferencia de masa del reaccionante a la superficie alcanza una velocidad máxima.
- Luego disminuye a medida que se establece el efecto de agotamiento.

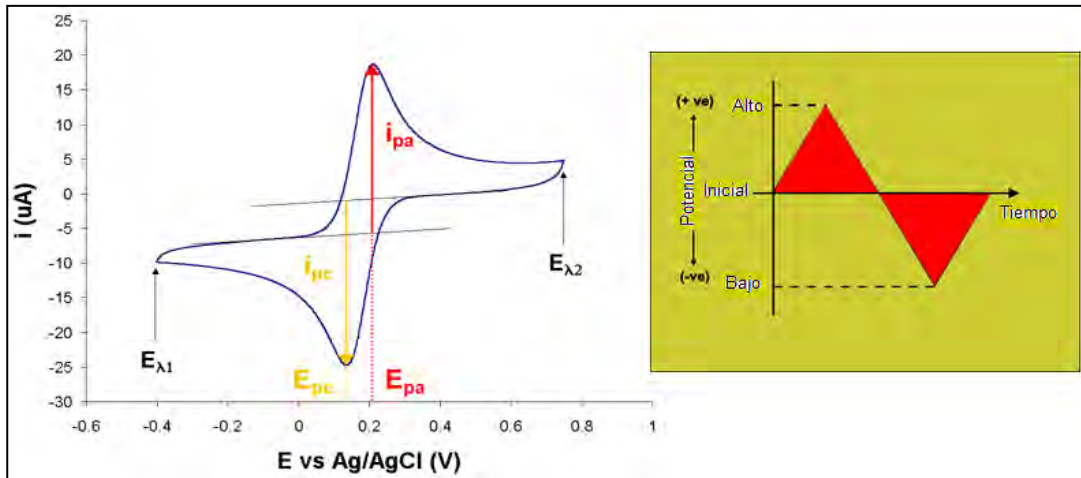


Figura 16. Representación gráfica del modelo para ensayos de voltametría cíclica (VC).

1.10.1 CELDA ELECTROQUÍMICA

Experimentalmente se trabaja con una celda electroquímica, que de manera general se define como dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica. Las celdas electroquímicas redox en las que intervienen una corriente de electrolisis se pueden clasificar como galvánicas o electrolíticas [45].

Celda electrolítica y galvánica [46].

- En una celda galvánica, la reacción electroquímica acontece de manera espontánea y la energía química se transforma en energía eléctrica.
- En una celda electrolítica, la reacción electroquímica se lleva a cabo por la imposición externa de un voltaje mayor al del potencial reversible de celda. Este tipo de celdas se utilizan en la electrosíntesis de diversos compuestos, en el análisis de parámetros fisicoquímicos o bien y en la dilucidación de mecanismos de reacción.

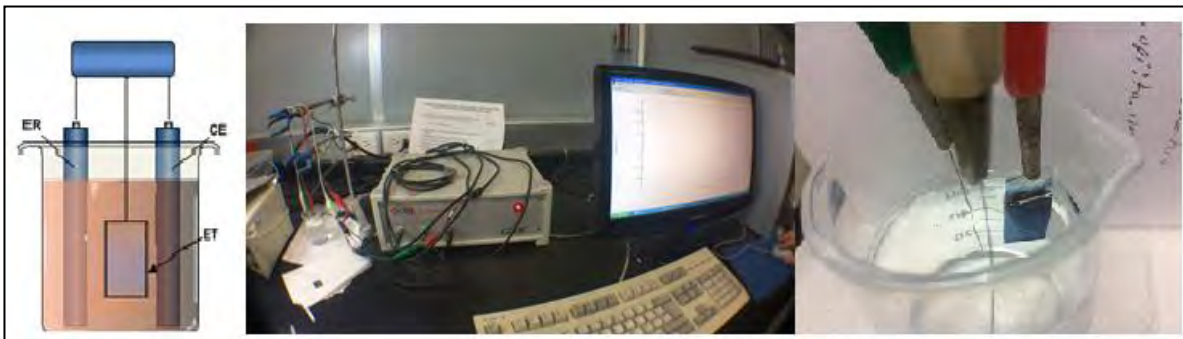


Figura 17. Equipos para electrosíntesis y estudio de PD, de derecha a izquierda; celda de tres electrodos, equipo para VC y electrolito (H_2SO_4).

Para nuestro trabajo se usó la celda de tres electrodos como se muestra en la figura 17 que consta de un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un contraelectrodo (CE), finalmente en la figura 18 se observan las principales variables involucradas en un procedimiento electroquímico.

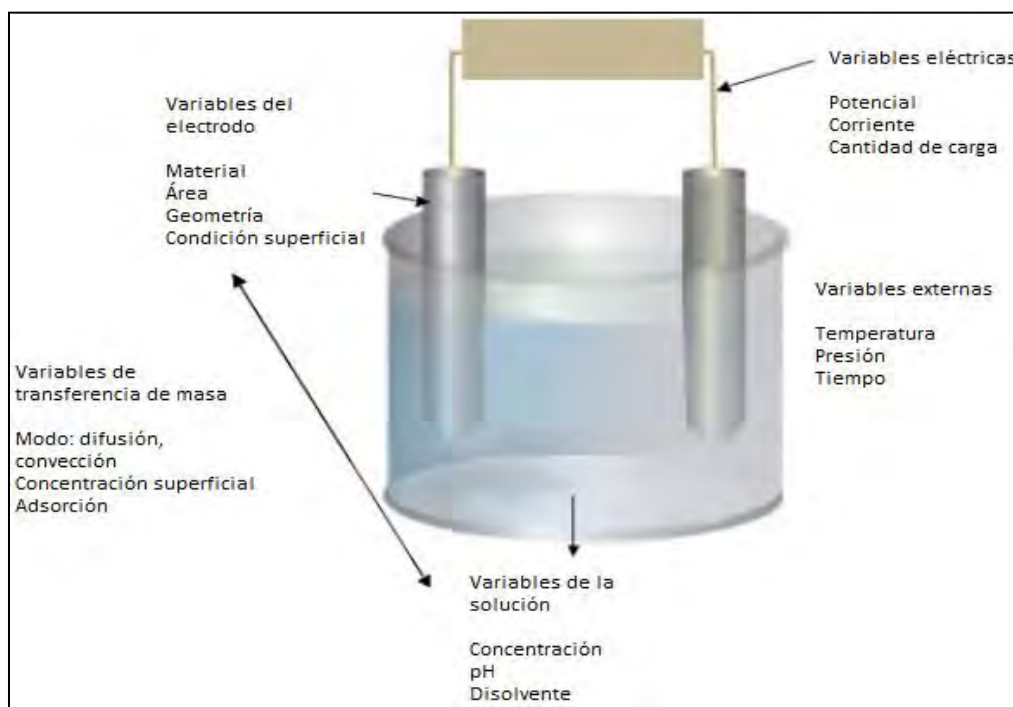


Figura 18. Variables que intervienen en un experimento electroquímico.

La magnitud de las corrientes de reducción y oxidación y la forma de los voltogramas en gran medida dependen de la concentración, las velocidades de escaneo y las condiciones experimentales. En el experimento de VC, el potencial aplicado entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo aumenta de manera lineal con el tiempo; la corriente se mide entre el electrodo de trabajo y el auxiliar dando como resultados datos que se representan como corriente frente a potencial.

Las reacciones de reducción se producen a tensiones potenciales específicas donde la reacción $M^{+n} + e^- \rightarrow M^{+n-1}$ (M = metal) es favorecida energéticamente (conocido como potencial de reducción) y medida por valores de corriente crecientes. La corriente baja solo para alcanzar el equilibrio a un cierto valor constante. Las reacciones de oxidación ($M+n \rightarrow M+n + I + e^-$) también pueden observarse como una disminución de los valores de corriente en potenciales que favorecen energéticamente la pérdida de electrones. Durante un proceso redox reversible, la forma oxidada y reducida de un compuesto están en equilibrio en la superficie del electrodo; la ecuación de Nernst describe la relación entre el potencial y la relación de equilibrio [46]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{oxidadas}|}{|\text{reducidas}|}$$

Donde:

- n = número de electrones o número de equivalentes
- R = Constante universal de los gases (8.314472 J/mol·K)
- T = Temperatura absoluta (°K)
- E = Potencial corregido del electrodo
- E^0 = Potencial en condiciones estándar
- F = Constante de Faraday (96500 C/mol)

CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS

Para efectos de que se realice la síntesis se requiere:

- Que todos los compuestos químicos involucrados sean solubles en el mismo solvente.
- Que se tengan todas las especies necesarias, para producir el material deseado en forma de una película delgada, en una cantidad estimada para que se obtengan películas con espesores entre 500 a 700 nm mediante una reacción química activada térmicamente (roció pirolítico).
- Que los productos resultantes no útiles de las sustancias químicas iniciales, así como los del solvente sean volátiles a la temperatura de trabajo.
- Contar con el equipo de RP en condiciones operables

Para un material dado, es posible encontrar una gran variedad de combinaciones de los compuestos químicos que satisfacen las condiciones anteriores [16].

2.2 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS

La limpieza de los materiales y sustratos es indispensable para no afectar las propiedades y/o características de las películas. Los materiales y el lugar deben estar totalmente secos antes de empezar cada prueba. Los sustratos se desinfectaron en un baño ultrasónico (Misonix) como se observa en la figura 19, utilizando:

- Agua destilada
- Agua des-ionizada

- Agua jabonosa
- Metanol
- Acetona

Por último en un vaso precipitado de 1000 ml se dejaron reposar los sustratos con metanol y se tapan para evitar su contaminación y para secar los sustratos al momento de utilizarlos, se hizo mediante flujo de aire caliente con el equipo de la marca “xlerator”.



Figura 19. Limpieza de sustratos en equipo ultrasónico.

2.2.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA PARA DEPOSITAR EL FTO

Para la obtención de películas delgadas con FTO se utilizó como precursor fundamental cloruro estañoso (SnCl_2) con peso molecular 225.63 g/mol y 98% de pureza, ya que es muy utilizado como agente reductor en soluciones ácidas y para recubrimientos.

También se usó fluoruro de amonio (NH_4F) con peso molecular 37.04 g/mol y 98% de pureza, ya que con estas especificaciones esta se cristaliza como pequeños prismas incoloros y tiene una gran solubilidad en agua; así mismo se utilizó ácido clorhídrico (HCl) de la marca J.T. Baker con pureza de 37.8%.

Tanto el SnCl_2 y NH_4F son productos por parte de REACTIVOS QUÍMICOS MEYER.

Para evitar cualquier contaminación, es necesario lavar previamente los materiales a utilizar (vasos precipitados, matraz, imán, espátula, entre otros) y secar los materiales con flujo de aire caliente (*xlerator*) para poder obtener la solución con las características deseadas.

Como se desean obtener películas con buena conductividad, se debe evitar la completa oxidación del metal y con ello favorecer la reducción de éste, por lo cual se agrega un agente reductor, el metanol que también sirve como disolvente [48]. La solución de FTO se preparó de la siguiente manera:

En un vaso precipitado de 200ml se agregaron 28.05g de SnCl_2 y 150 ml de metanol para obtener una concentración 0.8286 M. En otro vaso de 100 ml se agregaron 1.48 g de NH_4F en 50 ml de metanol para obtener 0.0798 M, después se agitaron y calentaron durante 8 minutos, respectivamente. Este proceso es para disolver los solventes y así obtener una solución totalmente transparente, posteriormente se mezclan las dos soluciones y se agregaron 4 ml de HCl (para poder disolver) y se agitó durante 5 minutos. Finalmente se conserva la solución en un matraz, evitando cualquier alteración en el compuesto como se muestra en la figura 20.

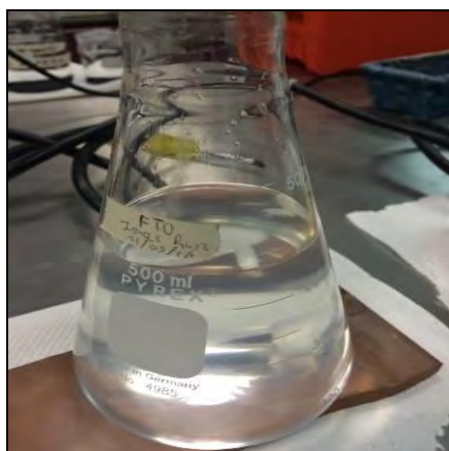


Figura 20. Solución de FTO 200 ml.

2.2.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA PARA DEPOSITAR EL WO_3

Para su preparación se utilizó hexacloruro de tungsteno (WCl_6) un compuesto inorgánico con peso molecular 396.61 g/mol y 99 % de pureza fabricado por ALFA AESAR, también N-N Dimetilformamida ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$) con peso molecular 73.09 g/mol y 99.9% de pureza producto de J.T. BAKER.

El proceso fue el siguiente:

Se pesaron 6g de WCl_6 y se colocaron en un vaso precipitado de 200 ml, posteriormente se vierte 200 ml de $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ al mismo vaso y se deja agitando durante 15 minutos evitando su precipitación para que se consiga un color azul de la solución y de esta forma obtener 0.41M como se presenta en la figura 21.

El equipo que se utilizó para la agitación de las disoluciones fue un *stirrer hot plate*, uno *Cimarec* y el otro *Corning*, con esto se pudo controlar la velocidad de agitación y temperatura previniendo la precipitación de las soluciones.

Al final se mantiene la solución de WO_3 en un vaso de precipitado tapado para evitar cualquier contaminación o alteración de la misma; como observación, se debe tomar

precauciones de seguridad ya que el WCl_6 es una sustancia muy toxica y con ello prevenir algún daño en cuerpo u organismo.



Figura 21. Solución de WO_3 200 ml.

2.3 ROCÍO PIROLÍTICO

Para llevar a cabo el depósito de las soluciones FTO, WO_3 y WO_3 /FTO se utilizaron las técnicas de rocío pirolítico ultrasónico y neumático, que se ha mencionado en capítulos anteriores.

En el equipo ultrasónico se prepararon películas delgadas de FTO y en el neumático se elaboraron películas de WO_3 y WO_3 /FTO.

Antes de realizar el depósito:

- Es necesario tener limpios los materiales de laboratorio y sustratos a utilizar y las soluciones preparadas.
- En el horno se fue aumentando la temperatura en intervalos de 50 °C hasta llegar a la temperatura de trabajo
- Ajuste de la presión del gas (15 o 16 psi)

Controlando estas variables se procede al depósito de las respectivas soluciones sobre los sustratos de vidrio. En lo que respecta a películas delgadas de FTO y WO_3 se prepararon en sustratos de vidrio con las siguientes especificaciones: 76 mm X 26 mm y espesor de $\pm 1 - 1.2$ mm de la marca *Lauka*; debidamente limpios, ya que son muy accesibles y de bajo costo; finalmente sobre las películas de FTO se depositó WO_3 .

El proceso fue el siguiente:

La técnica que se utilizó para el depósito de los respectivos compuestos fue como se muestra en la figura 22, en donde se realizaron varias pruebas para obtener diferentes muestras con características y/o propiedades distintas.

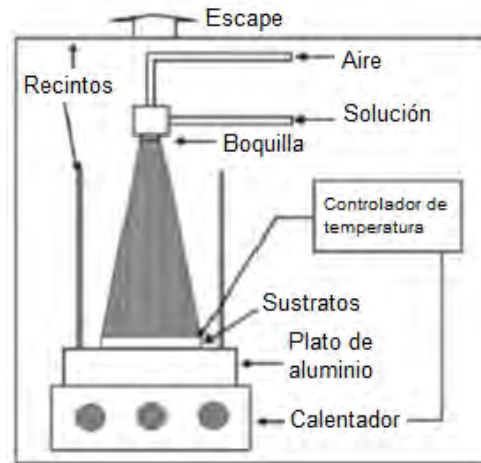


Figura 22. Esquema general de un equipo de RP ultrasónico y neumático.

2.3.1 DEPOSICIÓN DE FTO EN ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO (RPU)

Se produjeron películas de FTO mediante este método, de los cuales se reportan 2 muestras en este trabajo de investigación; la primer muestra se trabajó con las siguientes especificaciones: 20 ml de FTO con una temperatura de 440 °C, por ultimo 20 ml de FTO a 470 °C, el tiempo promedio de depósito fue de 30 minutos por cada sustrato ya que las condiciones del medio (temperatura, humedad, entre otros) influye mucho en esta técnica. El nebulizador ultrasónico que se usó para este método fue por consecuente *Yuehua WH-200* (tipo hospitalario) y controlador de temperatura *Omron E5CN-R2NT-500*. A continuación se representa el equipo de rocío pirolítico ultrasónico que se empleó para la obtención de estas películas con sus principales componentes, figura 23.

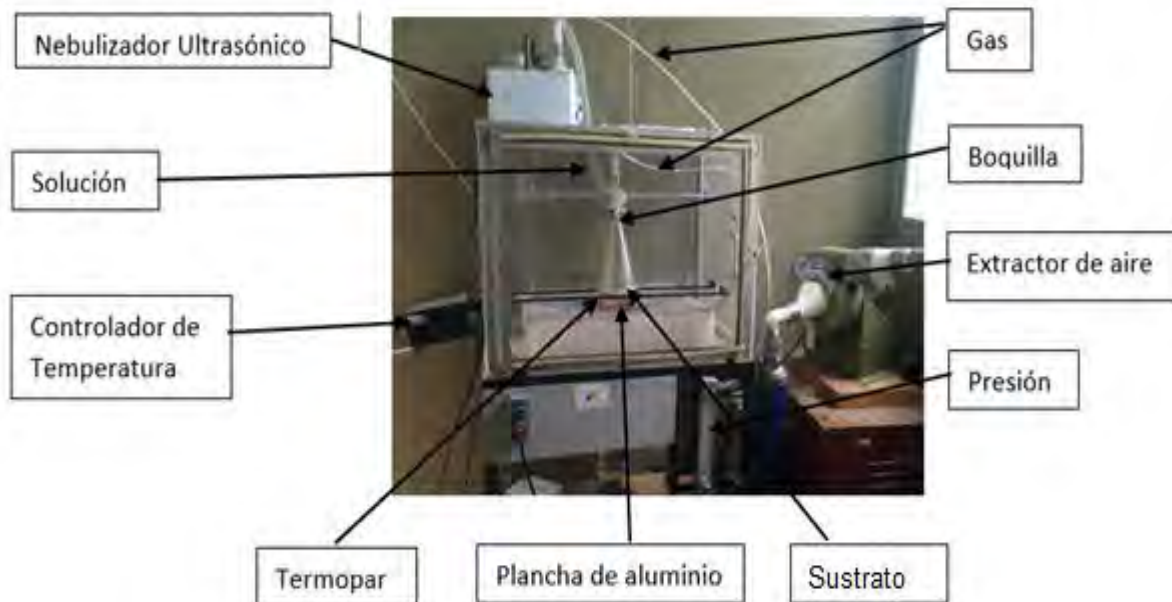


Figura 23. Principales componentes de RP ultrasónico.

2.3.2 DEPOSICIÓN DE WO₃ y WO₃/FTO EN ROCÍO PIROLÍTICO NEUMÁTICO

Las muestras que se consiguieron son las siguientes:

- Primer sustrato, 20 ml de WO₃ a 360 °C durante 1 minuto 10 segundos y con una presión de 16 psi (sobre sustrato limpio)
- Segundo sustrato, 20 ml de WO₃/FTO a 300 °C
- Tercer sustrato 20 ml de WO₃/FTO a 350 °C durante 30 segundos y presión de 15 psi respectivamente.

Todo el sistema se encuentra en una cámara cerrada equipada con un sistema de extracción, cuyo fin es remover los vapores producidos por la reacción pirólítica y obtener un rocío estable y evitar contaminación debida a productos residuales de la reacción [48].

2.4 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

Se utilizó el equipo Jandel modelo RM3-AR (figura 24) para la obtención de los parámetros de resistividad eléctrica de cada una de las muestras que se reportan en este trabajo. Con este equipo se puede trabajar con corrientes de 99.999 mA hasta 10 nA, voltaje de cumplimiento de hasta 40 V, el rango de medición es de 1 mΩ/□ hasta 5 x 10⁸ Ω/□ con una precisión del 0.3%, el rango de resistividad de volumen es de 1 mΩ-cm (10⁻³) hasta 10⁶ Ω-cm (se pueden medir materiales más conductores si están en forma de una película delgada). El sistema de cuatro puntos Jandel con unidad de prueba RM3 es una fuente combinada de corriente constante y voltímetro digital. Ha sido diseñado para ser utilizado en la realización de mediciones de resistividad en combinación con equipos de cuatro puntas. La unidad suministra una corriente constante y muestra la tensión resultante o la resistencia de la lámina de la muestra en ohmios/cuadro (Ω /□), dependiendo de la función elegida [49].



Figura 24. Esquema de equipo Jandel.

2.5 ESPESOR DE LAS PELÍCULAS

El equipo que se utilizó para obtener los espesores de las muestras de FTO, WO_3 y WO_3/FTO fue el siguiente: *high power UV-VIS (Fiber Light Source)* de la marca *Hamamatsu* y *F20-UV* marca *Filmetrics* (figura 25).

El aparato *high power UV-VIS* es una fuente de luz, que da salida a una luz de 200 nm a 1600 nm, ocasionando que sea radiante. El espesor se mide rápida y fácilmente con el sistema de espectrometría avanzada. El análisis espectral de la reflectancia desde la parte superior e inferior de las películas delgadas proporciona la información del espesor en segundos. Para las mediciones de espesor, todo lo que se requiere en la mayoría de los casos es un sustrato reflectante liso.

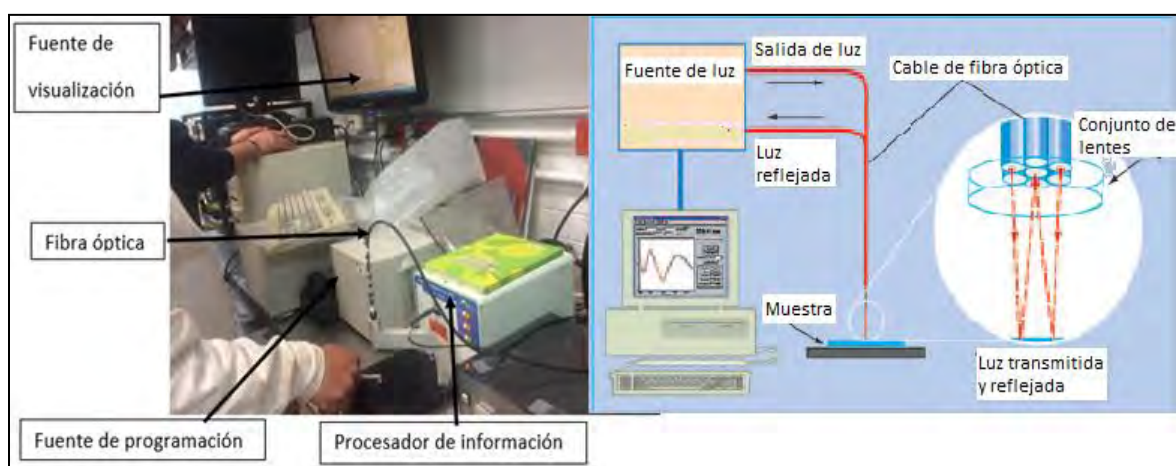


Figura 25. Mecanismo de equipo UV-VIS.

2.6 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Para este proceso la solución que se utilizó fue un electrolito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0.001M producto de Sigma Aldrich con 98% de pureza, se usó una celda de tres electrodos y se trabajó con electrodos de platino.

La solución del electrolito se elaboró de la siguiente manera: en un vaso de precipitado de 1500 ml se agrega 18.325 ml de H_2SO_4 posteriormente se añade un litro de agua destilada y se deja agitando durante 5 minutos para evitar la precipitación de la solución; se hizo este electrolito para las pruebas de voltametría cíclica. Se empleó el equipo *Gillac ACM Instrument* para poder realizar esta prueba (figura 26).

Algunas otras técnicas o estudios con la que se puede trabajar en este equipo son las siguientes: ruido de corriente y voltaje, impedancia AC, ciclos de barridos, índice de corrosión, análisis armónico y barridos galvanodinámicos; con un alcance de salida de corriente que se encuentra entre 10 pA a 0.6 A.



Figura 26. Principales componentes para técnica de VC.

CAPITULO 3. UNA APLICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

3.1 ELECTROCRÓMISMO

El electrocromismo se refiere a la capacidad de algunos materiales de cambiar sus propiedades ópticas [16], por la cual puede mostrar un cambio de color reversible con la aplicación de un voltaje o una corriente eléctrica [8]. El origen de este comportamiento es una reacción electroquímica Redox [16], es decir, la extracción o aporte de electrones al material.

Prácticamente cualquier cambio entre colores está disponible, aunque quizá el cambio más interesante es aquel en el que se produce un cambio entre un estado transparente y otro absorbente [1]. En la tabla 1 se presentan algunos materiales más utilizados para el proceso electrocromico.

Tabla 1. Materiales electrocromicos más comunes.

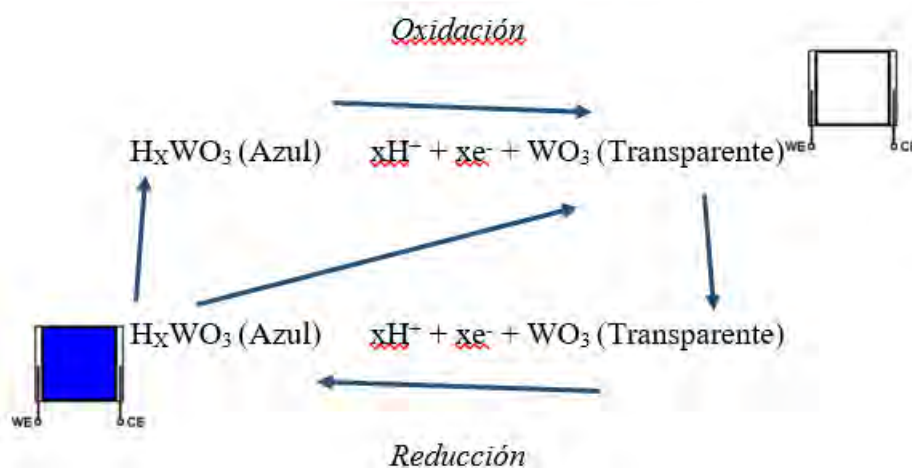
Material	Coloración	Electrolito
WO ₃	Transparente /Azul	No acuoso, acuoso, sólido, Li ⁺ , H ⁺ , Na ⁺
MoO ₃	Blanco/Púrpura Azul	Acuoso
WO ₂	Rojo/Azul	Acuoso
V ₂ O ₅	Amarillo/Café, Verde	Li en medio acuoso
TiO ₂	Transparente/Azul	Acuoso Ácido
Nb ₂ O ₅	Azul Claro/Azul Oscuro	Acuoso Li ⁺ , en medio no acuoso

A continuación en la tabla 2 se muestran algunos óxidos conductores transparentes (TCO) para la obtención de materiales electrocromicos y estos pueden ser anódicos o catódicos dependiendo de su coloración obtenida mediante la síntesis electroquímica.

Tabla 2. Elementos químicos en los que se da el electrocromismo.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	

Los materiales en los cuales hay inserción de cargas positivas se llaman catódicos, la coloración catódica se obtiene de los TCO como se muestra en la figura 1 y se realiza mediante inserción o extracción de electrones del ion H^+ y de los iones alcalinos, donde los iones pequeños su movilidad y por sus propiedades de transporte son los mejores para producir el fenómeno electrocromico. Los materiales en los cuales hay extracción de cargas negativas se llaman anódicos, la coloración anódica se obtiene preferentemente de los TCO [16]. A continuación se muestra la reacción oxido – reducción del WO_3 .



3.2 DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO

Dispositivo capaz de controlar mediante una o varias reacciones electroquímicas reversibles la cantidad de luz que pasa a través de diferentes rangos en longitudes de onda [50], las propiedades ópticas tales como la transmisión, la absorción, la reflectancia y/o la emitancia de una manera continua son controladas en la aplicación de un voltaje, en la figura 27 se observa el proceso para la elaboración de un dispositivo electrocrómico.

La composición típica de un *ECD* (*Electro Chromic Device*) es [51]:

- *Sustrato de vidrio*: Base sólida que soporta al dispositivo, puede estar constituida de vidrio o de un polímero flexible.
- *Conductor transparente*: Capa compuesta de un óxido dopado conductor transparente, el cual permite el paso de electrones dentro del dispositivo.
- *Recubrimiento electrocrómico*: Capa de material electrocrómico, anódico o catódico.
- *Conductor de iones*: Interfaz que permitirá la conducción de iones de una parte del dispositivo a otra, del ánodo al cátodo de la celda.

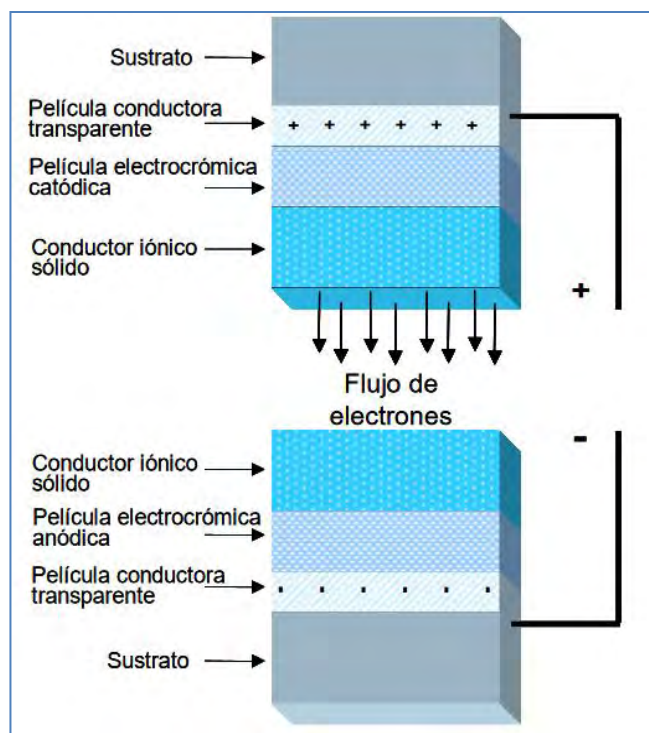


Figura 27. Descripción gráfica de un dispositivo electrocrómico.

CAPITULO 4. RESULTADOS

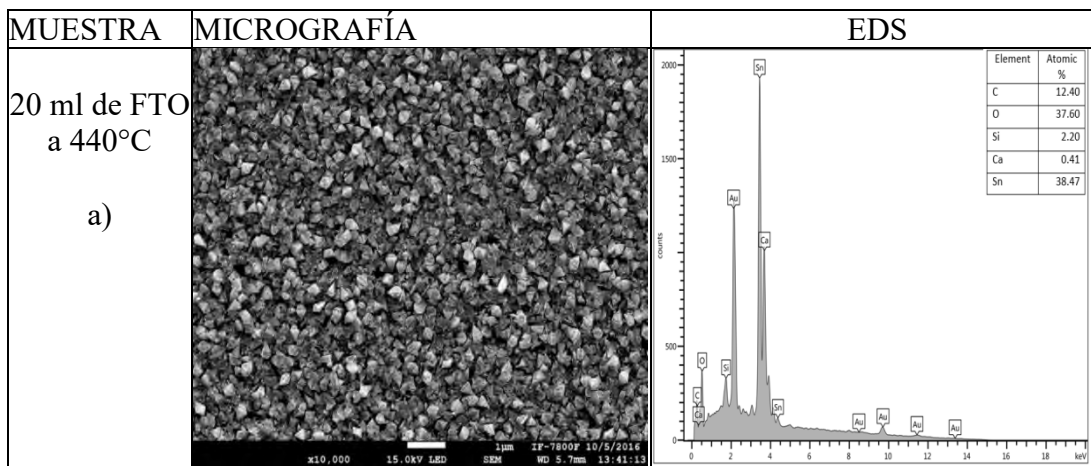
4.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

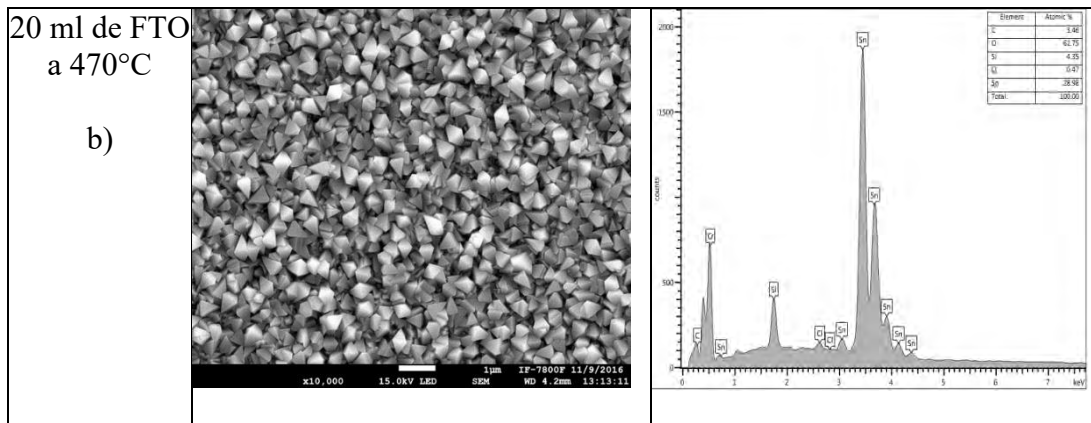
Se usó el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) para el estudio y análisis de las muestras de películas delgadas: FTO, WO₃, WO₃/FTO; con diferentes parámetros de depósito, considerando aumentos de 5000, 10000 y 20000 x, respectivamente. Las propiedades ópticas y eléctricas dependen de la morfología superficial de las películas, con ello se pueden obtener películas delgadas regulares, homogéneas y compactas. A continuación se presentan las micrografías conseguidas a través del microscopio SEM.

4.1.1 SEM EN MUESTRAS DE FTO

En las siguientes micrografías conseguidas por SEM de FTO 20 ml a 440°C y 20 ml a 470°C se observan que en la primera micrografía (a) hay partículas con una geometría irregular, compactas, mientras tanto en la segunda muestra (b) la geometría de sus partículas es más apreciable aunado a su homogeneidad, partículas y superficie regulares. El tamaño de grano promedio es: $1.907 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ y $1.873 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ respectivamente.

Tabla 3. a) Muestra de FTO 20 ml a 440°C b) Muestra de FTO 20 ml a 470°C

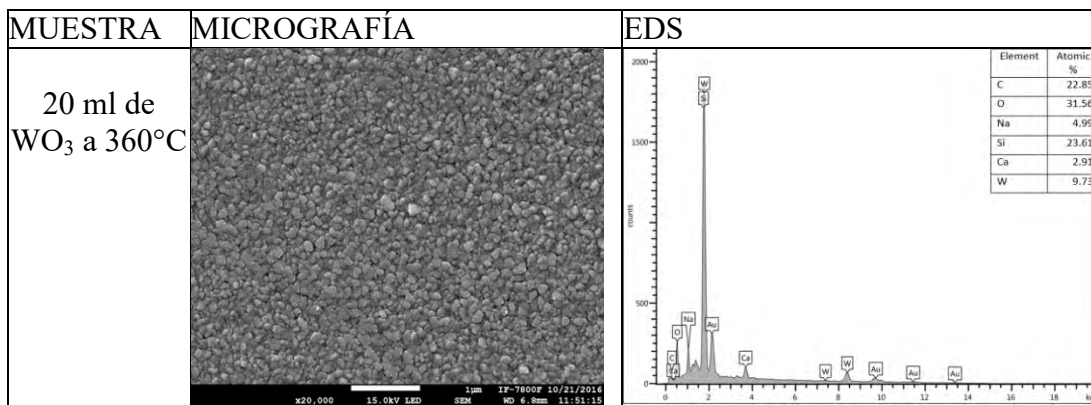




4.1.2 SEM EN MUESTRAS DE WO₃

En la muestra micrográfica de WO₃ se puede observar partículas de forma compacta, homogénea y con una superficie regular. El tamaño de grano promedio es de 0.447 μm.

Tabla 4. Muestra de WO₃ 20 ml a 360°C



4.1.3 SEM EN MUESTRAS DE WO₃/FTO

En estas micrografías se observa la compactación de ambas películas aunque con una geometría diferente de sus partículas y con superficie uniforme. El tamaño de grano promedio es de 3.441×10^{-4} μm, 2.904×10^{-4} μm respectivamente.

Tabla 5. a) Muestra de WO₃/FTO 20 ml a 300°C b) Muestra de WO₃/FTO 20 ml a 350°C

MUESTRA	MICROGRAFÍA	EDS												
20 ml de WO ₃ /FTO a 300°C		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Wt%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>26.36</td> </tr> <tr> <td>Na</td> <td>2.05</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>1.29</td> </tr> <tr> <td>Sn</td> <td>56.60</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>13.70</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Wt%	O	26.36	Na	2.05	Cl	1.29	Sn	56.60	W	13.70
Element	Wt%													
O	26.36													
Na	2.05													
Cl	1.29													
Sn	56.60													
W	13.70													
20 ml de WO ₃ /FTO a 350°C		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomic %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Na</td> <td>0.72</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>3.69</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>0.48</td> </tr> <tr> <td>Sn</td> <td>19.80</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>5.87</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Atomic %	Na	0.72	Si	3.69	Cl	0.48	Sn	19.80	W	5.87
Element	Atomic %													
Na	0.72													
Si	3.69													
Cl	0.48													
Sn	19.80													
W	5.87													

Para el análisis de las películas delgadas de cada muestra en EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), se observan las diferentes composiciones de cada una de las películas en porcentaje atómico, en muestras de FTO depositadas sobre vidrio hay presencia de Sn (estaño), en WO₃ depositadas sobre vidrio está presente W (tungsteno) y finalmente en WO₃ depositado sobre FTO se encuentra Sn y W simultáneamente.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En las siguientes figuras (28, 29, 30, 31, 32) se observan los patrones obtenidos por XRD, para PD de FTO su análisis nos indica que tienen una estructura tetragonal y son policristalinas; por otra parte las PD de WO₃ depositadas sobre vidrio en su análisis presenta una estructura monoclinica y los patrones obtenidos indica que son películas de naturaleza policristalina; finalmente en las PD de WO₃ depositadas sobre FTO los difractogramas muestran una estructura monoclinica. De lo anterior podemos concluir que las películas delgadas para nuestro trabajo de investigación producidas con diferentes parámetros (temperatura, cantidad de solución, tiempo de depósito, entre otros) mediante la técnica de rocío pirolítico presentan dos estructuras una tetragonal y la otra monoclinica con naturaleza policristalina.

4.2.1 FTO DRX

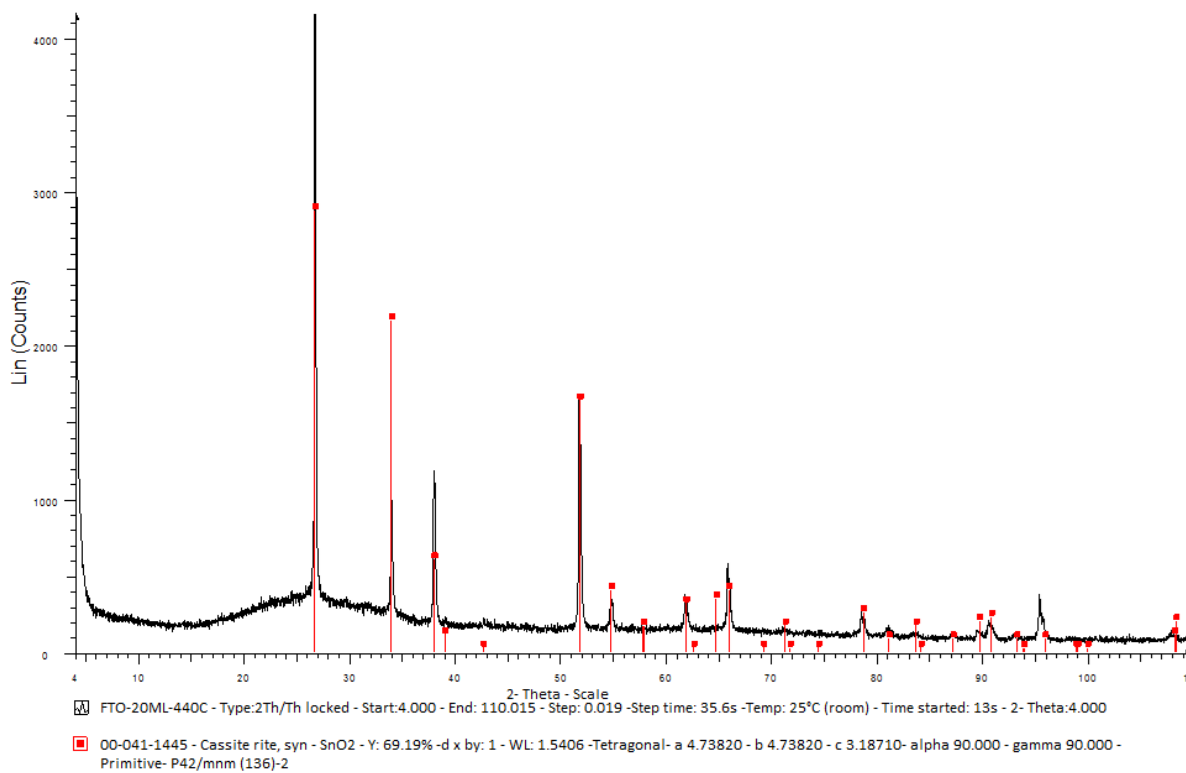


Figura 28. Difractograma FTO 20ml a 440 °C

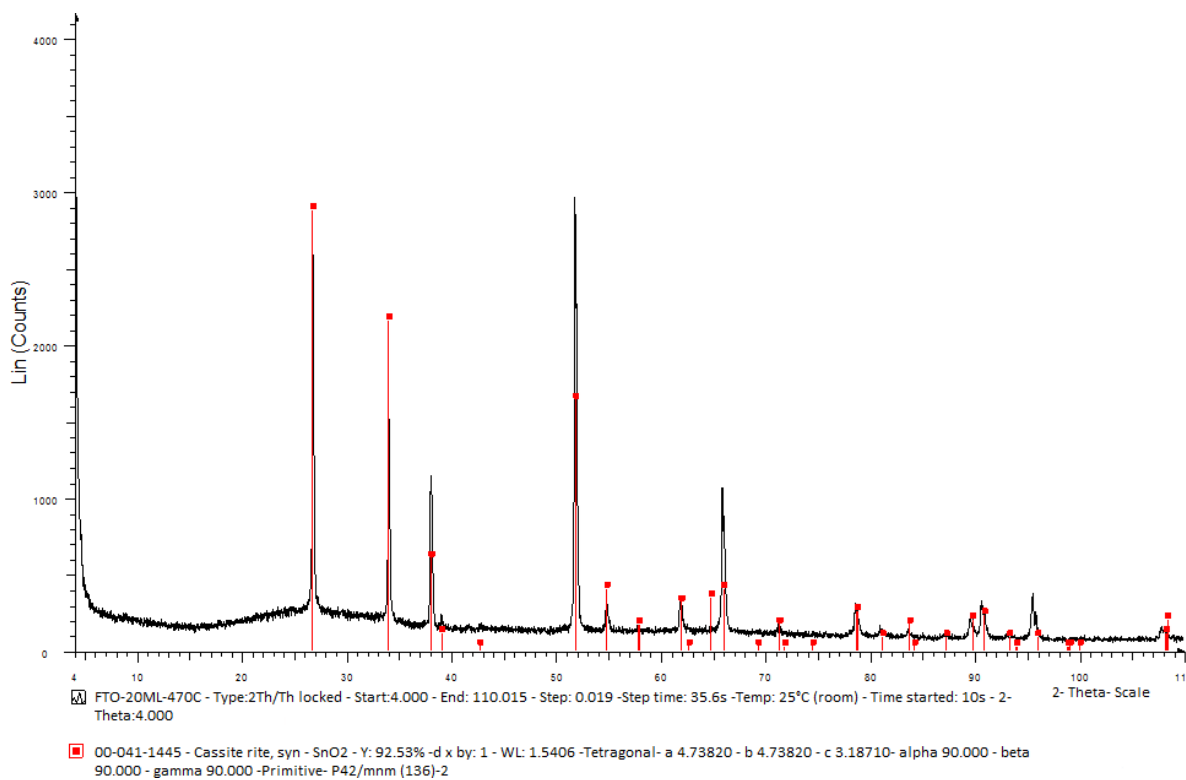


Figura 29. Difractograma FTO 20ml a 470 °C

4.2.2 WO₃ DRX

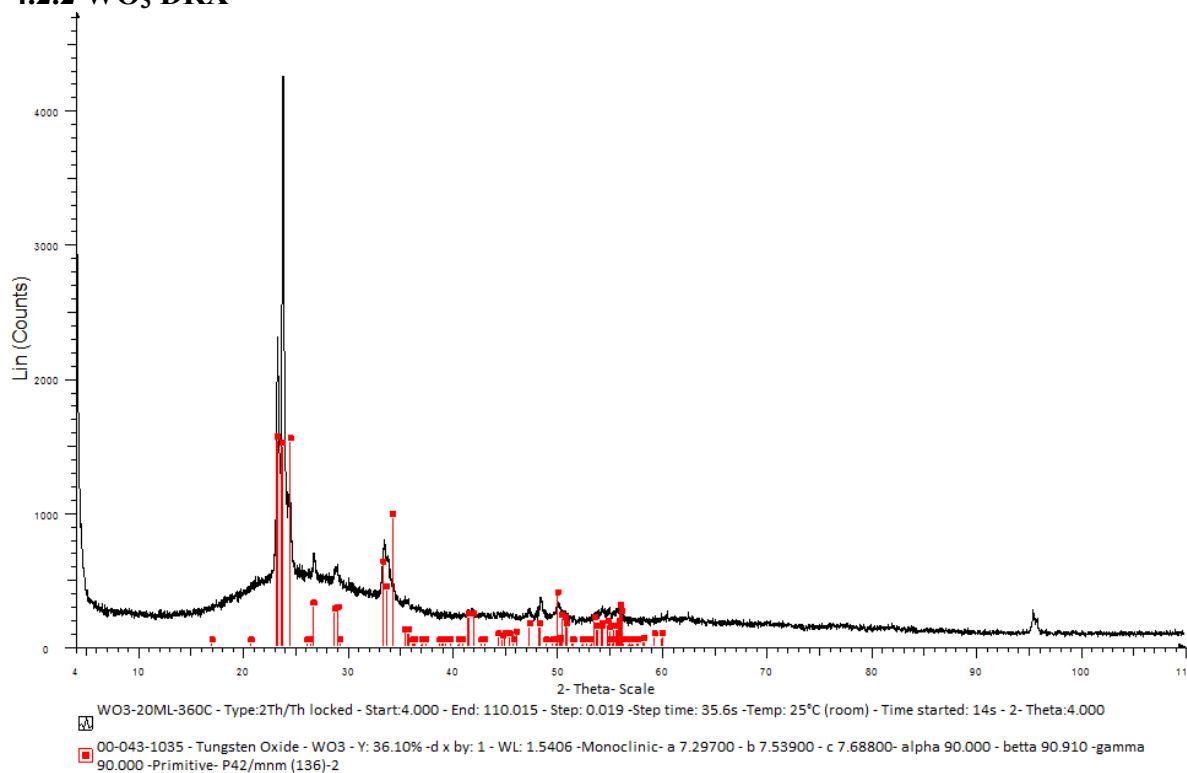


Figura 30. Difractograma WO₃ 20ml a 360 °C

4.2.3 WO₃/FTO DRX

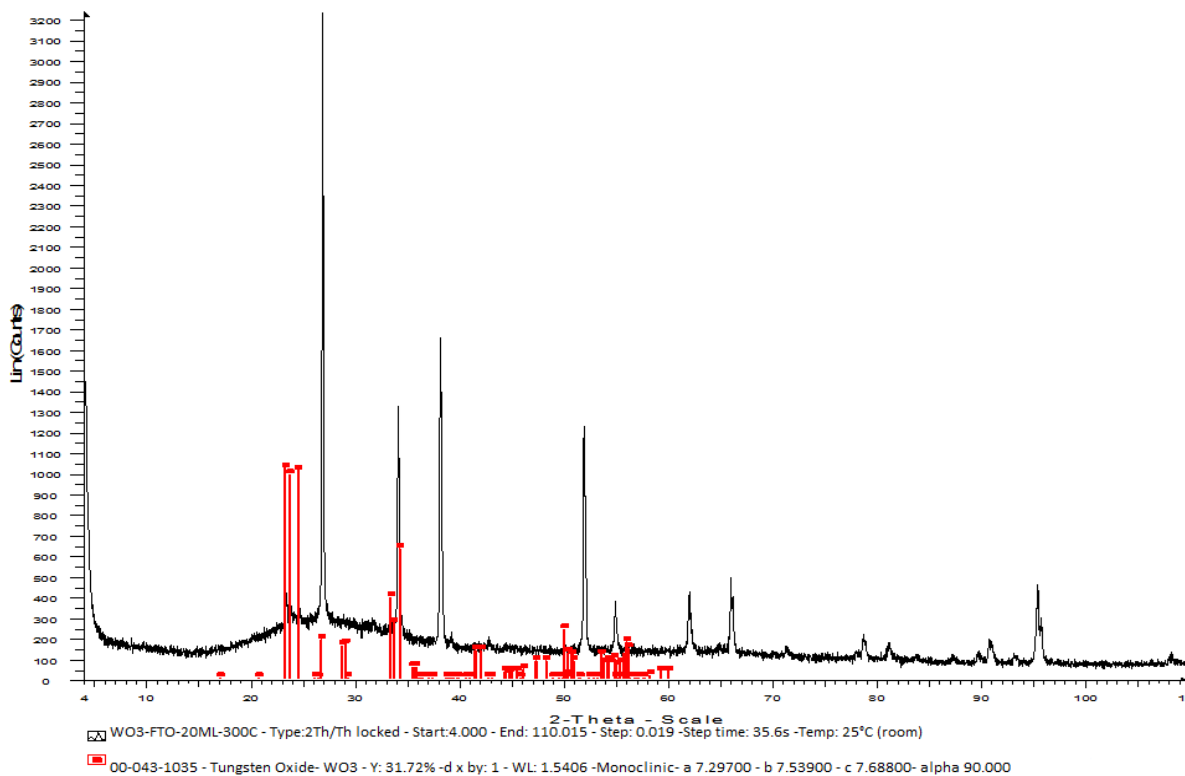


Figura 31. Difractograma WO₃/FTO 20ml a 300 °C

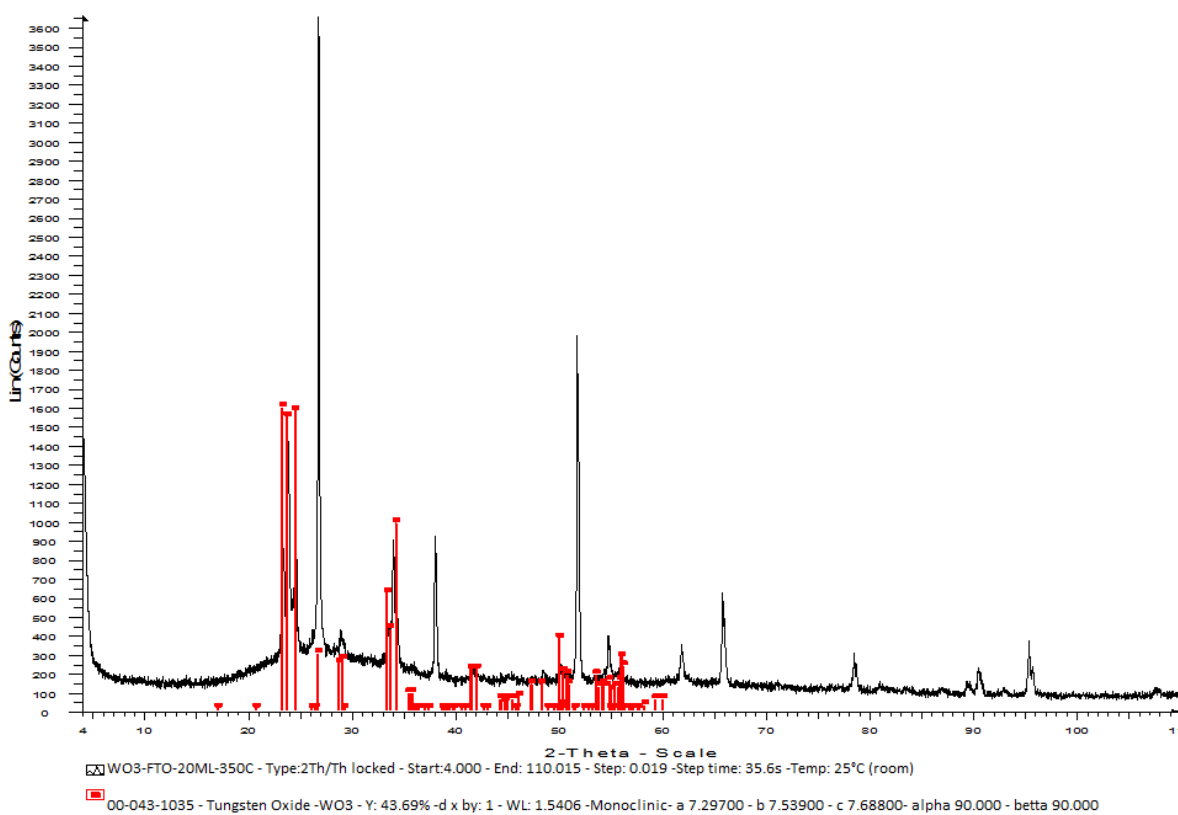


Figura 32. Difractograma WO₃/FTO 20ml a 350 °C

4.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

En las tablas 6,7 y 8 se presentan los valores obtenidos de espesor mediante un perfilometro óptico, la resistencia por cuadro se obtuvo usando la técnica de 4 puntas y con estos valores se calculó la resistividad y conductividad eléctrica, estos fueron los parámetros eléctricos para caracterizar las PD de este trabajo de investigación.

$$\rho = R_{\blacksquare} d$$

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

Donde:

ρ = Resistividad eléctrica (Ωcm)

R_{\blacksquare} = Resistencia por cuadro

d = Espesor de la película (μm)

σ = Conductividad eléctrica

Un criterio alternativo para la calidad óptica y conductora de una película es la transmitancia o transparencia de la película, la cual está dentro del intervalo de 400 y 800 nm (espectro visible).

Tabla 6

FTO				
Muestra	Espesor μm	Resistividad ρ (Ωcm)	Resistencia (Ω/cuadro)	Conductividad $\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$
FTO 20 ml a 440°C	1.064 μm	4.7625	4.7	0.20997
FTO 20 ml a 470°C	0.9926 μm	4.1513	7.4	0.24089

Tabla 7

WO ₃				
Muestra	Espesor μm	Resistividad ρ (Ωcm)	Resistencia (Ω/cuadro)	Conductividad $\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$
WO ₃ 20 ml a 360° C	0.341 μm	1.1055×10^{-6}	3.2419×10^{-2}	9.0457×10^5

Tabla 8

WO ₃ /FTO				
Muestra	Espesor μm	Resistividad (Ωcm)	Resistencia (Ω/cuadro)	Conductividad (Ωcm) ⁻¹
WO ₃ /FTO 20 ml a 300°C	0.6794 μm	1.1127×10 ⁻⁵	1.6378×10 ⁻¹	8.9871×10 ⁴
WO ₃ /FTO 20 ml a 350°C	0.915 μm	1.2883×10 ⁻⁶	1.4080×10 ⁻²	7.7622×10 ⁵

4.4 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Para nuestro análisis se usaron las PD de WO₃/FTO sometida a 100 ciclos con una velocidad de barrido 600 mV/min y una diferencia de potencial de -1600 mV a 1600 mV, se hicieron varias pruebas variando los valores, encontrando buenos resultados y el efecto electrocrómico con los parámetros que ya se mencionaron.

En la figura 33 y tabla 9 se muestran los voltagramas obtenidas mediante la técnica de voltametría cíclica, ambos voltagramas se relacionan con la inserción o extracción de cargas (proceso oxido-reducción) y que origina la coloración o aclaramiento de la película. Con la diferencia de potencial utilizada se observó que a partir de -1600 mV se observa la coloración (color azul) de la muestra (reducción) y en cuando llega al valor de 1600 mV (oxidación) se aclara por completo, este fenómeno se percibió desde el primer ciclo (el inicio de cada ciclo va de negativo a positivo) y al culminar los 100 ciclos de trabajo la muestra queda en la parte de claro anódico.

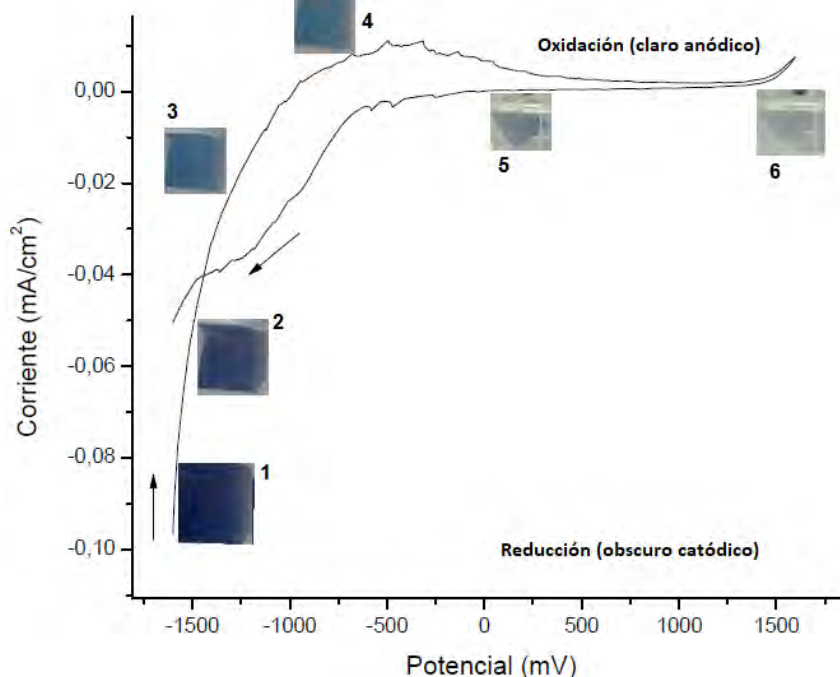
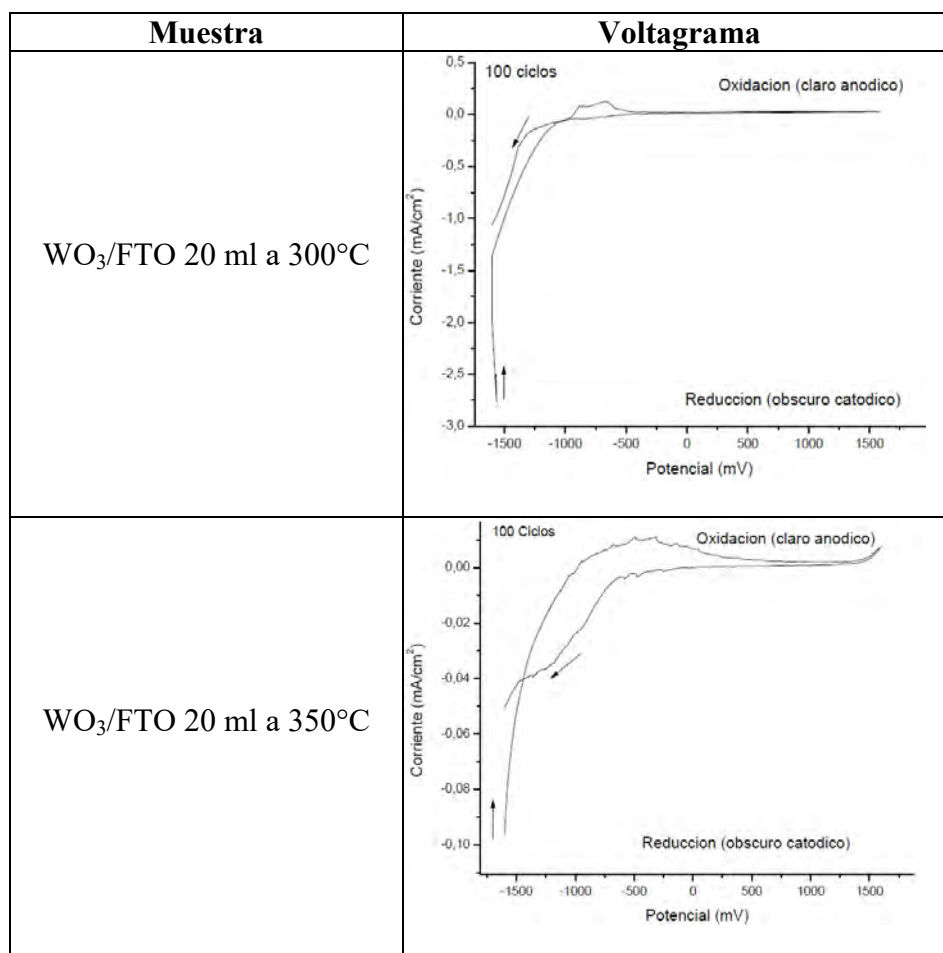


Figura 33. Proceso oxido-reducción de coloración de la muestra

Tabla 9. Voltagramas obtenidas con las muestras de trabajo



En la tabla 10 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos en base a los valores de trabajo utilizados para esta caracterización.

Tabla 10. V_c = Potencial catódico; V_a = Potencial anódico; I_c = Corriente catódica; I_a = Corriente anódica

Muestra	Ciclos	V_c		I_c	
		V_{Cmax}	V_{Cmin}	I_{Cmax}	I_{Cmin}
WO ₃ /FTO 20 ml a 300°C	100	-38,28635	-1602,1397	0,12534	-2,76725
		V_a		I_a	
		V_{Amax}	V_{Amin}	I_{Amax}	I_{Amin}
		1594,7134	23,24575	0,03078	0,02065
WO ₃ /FTO 20 ml a 300°C	100	V_c		I_c	
		V_{Cmax}	V_{Cmin}	I_{Cmax}	I_{Cmin}
		-16,49219	-1599,8897	0,01118	-0,09669

350°C		Va		Ia	
		V_{Amax}	V_{Amin}	I_{Amax}	I_{Amin}
		1598,2911	47,28428	0,00758	0,00184

A continuación en la figura 34 se observan el proceso de oxidación-reducción de la muestra con sus diferentes etapas de oscurecimiento y aclaramiento.

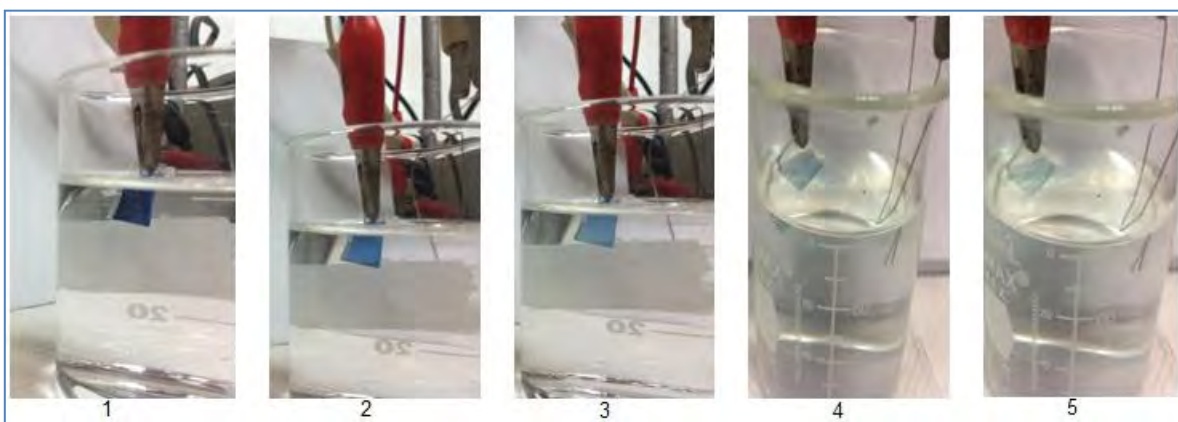


Figura 34. Etapas del proceso de decoloración reversible de PD (WO₃/FTO)

4.5 PROPIEDADES ÓPTICAS

Las regiones de interés para el estudio de las películas de FTO, WO₃ y WO₃/FTO está comprendida en el espectro visible de longitudes de onda entre 400 y 800. Las mediciones se realizaron por la técnica de espectrofotometría con la finalidad de analizar su comportamiento óptico.

En la figura 35 se muestran los espectros de transmitancia (T), se hace referencia la transmitancia del vidrio ya que sirve como soporte para las películas de FTO que a su vez sirven de soporte a las películas de WO₃ (puro) y finalmente las películas de FTO sirven de apoyo para doparlas con WO₃.

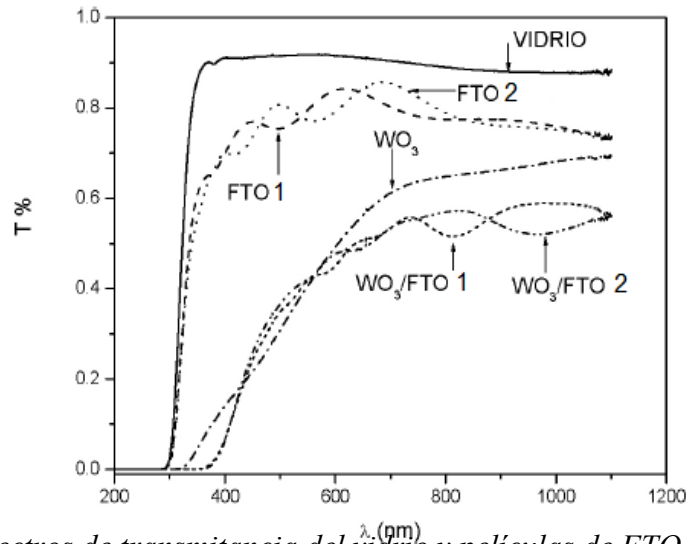


Figura 35. Espectros de transmitancia del vidrio y películas de FTO, WO_3 y WO_3/FTO

En los espectros de transmitancia de la figura 35 se observa que las películas de FTO y WO_3/FTO presentan ondulaciones en la región visible, dicha variación de la intensidad de los espectros es a causa de los fenómenos de interferencia y con los picos en longitudes de ondas diferentes; también se observa que las películas de FTO presentan transmitancia cercana al 80% en la región visible del infrarrojo cercano (400 a 1100 nm); por otra parte el WO_3 (puro) no presenta dicho comportamiento.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas tienen una gran dependencia en la cantidad de solución precursora ya que esta incrementa el tamaño de grano, las películas más resistivas puede deberse al hecho que al tener granos pequeños y más numerosos tienden a tener elementos dispersores como centros de recombinación de cargas en las fronteras de grano.

Las PD electrocrómicas requieren de la presencia de una película conductora (FTO) y de la película de óxido de tungsteno WO_3 , como se muestra en la figura 36; la película conductora favorece y promueve la transformación de la especie inicial del WO_3 a especies de WO_3 electrocrómicas [37] [48]. El comportamiento electroquímico WO_3/FTO se muestran en la tabla 9 y 10 del capítulo 4 donde se presentan valores de voltajes, corrientes anódicas y catódicas, se aprecia que para el mismo número de ciclos de voltametría, las posiciones y altura de los picos anódicos y catódicos son diferentes estos a su vez están asociados con la cantidad de cargas provenientes del sustrato (FTO) que se introducen en el óxido de tungsteno durante la inducción del fenómeno electrocrómico. En la tabla 11 los resultados obtenidos comparados con los de la literatura se muestran con mayor espesor los

de esta investigación pero en los demás valores hay una gran similitud y esto se debe a los parámetros empleados durante la obtención de las PD explicadas en capítulos anteriores.

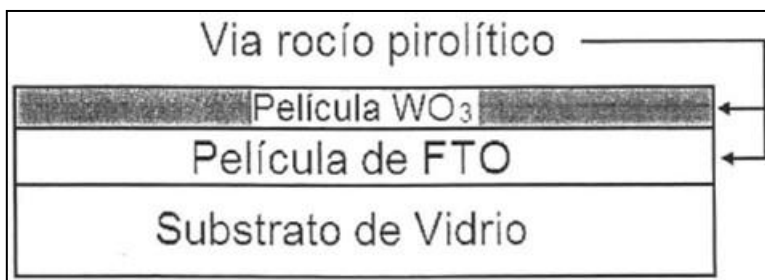


Figura 36. Esquema de deposición para la obtención de una película electrocrómica

Tabla 11. Comparación de resultados obtenidos con otras investigaciones

FTO RP	Espesor nm	Ts °C	R _□ Ω/□	ρ x10 ⁻⁴ Ω cm
Jesús Manuel [16]	0.540	500	9.27	5.07
A. Martinez [54]	0.380	500	8.3	3.16
Malik [55]	0.400	470	7.5	3.0
Manifacier [56]	0.530	500	10.6	5.6
Esta tesis	1.064	440	4.7	4.7625
Esta tesis	0.9926	470	7.4	4.1513

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

Con la técnica de rocío pirolítico se obtuvieron películas delgadas de FTO y de WO₃/FTO con buenas características estructurales, eléctricas y ópticas, similares a las reportadas en la literatura considerando su buena transmitancia, transparencia, resistividad, resistencia y conductividad eléctrica.

Para las diversas condiciones de síntesis, las películas de FTO presenta la fase tetragonal y el WO₃ y WO₃//FTO presentan la fase monoclinica, las películas obtenidas son regulares, compactas y homogéneas, finalmente para el caso de las PD de WO₃/FTO se consiguió obtener el fenómeno electrocrómico, es decir, el proceso reversible de coloración generado por el proceso oxido-reducción.

Las diferentes cantidades de solución precursora rociada inducen cambios notables en los parámetros eléctricos y ópticos en las películas de FTO, WO₃ y WO₃/FTO.

Las películas depositadas con baja cantidad de solución son más resistivas.

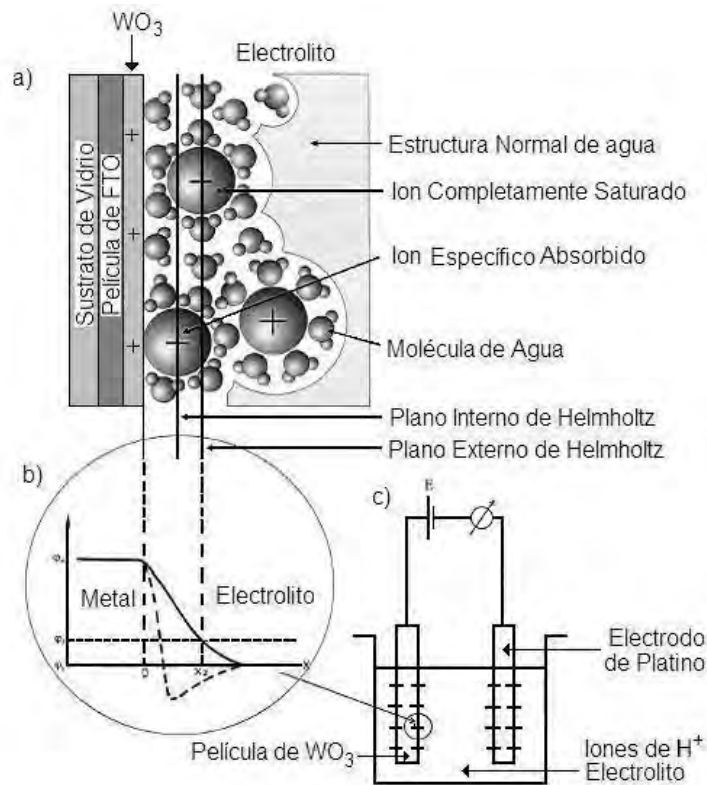
La calidad de las películas WO₃/FTO depende mucho de las propiedades del FTO, para nuestro caso las películas que se obtuvieron presentan muy buena calidad así como buenas propiedades estructurales, eléctricas y ópticas.

El campo de películas delgadas es muy amplio, aún se empiezan a sintetizar nuevos y mejores óxidos conductores para alargar la vida de la película electrocrómica y obtener mejores propiedades estructurales, ópticas y eléctricas por tal motivo este trabajo de investigación queda abierto para hacer el análisis con diferentes parámetros o con TCO diferentes.

APENDICE A

INTERACCIONES EN LA INTERFACE ELECTRODO- ELECTROLITO

- Interface física de la película de FTO y la película WO_3 electrocrómica, en este se esquematiza cuando el **ion** completamente saturado del electrolito se encuentra próximo a la película electrocrómica (en el electrodo de trabajo), y cuando es absorbido (a).
- Esquema representativo de la voltametría del **ion** cuando este es absorbido, en la interface electrocrómica-electrolito) (b).
- Esquema de la celda electroquímica (c) [1].



REFERENCIAS

- 1.- Padilla Martínez Javier, Trillo Moya Juan Carlos. Electrocrómismo en el aula: una aplicación práctica para física, química y matemáticas en primeros cursos universitarios. Universidad Politécnica de Cartagena.
- 2.- Regalado Luis Efraín. Las películas delgadas y sus aplicaciones en óptica. Sonora, México. Centro de Investigación en Física.
- 3.- Nieto E. Fernández, J. F. Duran, P. Moure C. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid.
- 4.- Alarcón Cavero Hugo Arturo. Obtención de películas delgadas de óxido de tungsteno vía el proceso sol – gel. Lima, Perú. Universidad Nacional de Ingeniería. (1998).
5. - S. Ginley David and Brighth Clark. Transparent Conducting Oxides. Guest Editors. (2000).
6. - Hughes Matt, What is thin film deposition?. Semicore. CA. USA. (2014).
7. - Muruganatham, Ravichandran, Sriram and Sakthivel. Effect of solvent volume on the optical properties of SnO₂:F films deposited by a simple spray technique. Tamil Nadi, India. P.G& Research Department of Physics. (2012).
- 8.- Carmona Orbezo Aránzazu. Síntesis y caracterización de películas delgadas electrocrómicas de óxido de molibdeno por depósito químico en fase vapor (CVD). Universidad Iberoamericana. México. (2015).
- 9.- H.M. Yates, P. Evans, D.W. Sheel. The influence of F-doping in SnO₂ thin films. University of Salford. Manchester U.K. (2013).
- 10.- L. Chinnappa K. Ravichandran. The combined effects of molar concentration of the precursor solution and fluorine doping on the structural and electrical properties of tin oxide films. AVVM Sri Pushpam College. India. (2011).
11. - Hee Tai Eun and Yong Sig Ko. Characteristics of F doped SnO₂ films synthesized by spray pyrolysis technique. Chungnam, Korea. Shinsung College. (2002).
- 12.- M. C. Rao. Structure and properties of WO₃ thin films for electrochromic device application. Andhra Loyola College. India. (2013).
- 13.- C. V. Ramana, R. C. Utsunomiya. Structural stability and phase transitions in WO₃ thin films. University of Michigan. Paris. (2006).
14. - Gunnar A. Niklasson and Claes G. Granqvist. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. Uppsala University. Sweden. (2006).
- 15.- B. Mooney John and B. Radding Shirley. Spray pyrolysis processing. SRI International. California. (1982).

- 16.- Ortega Rueda de León Jesús Manuel. Películas electrocrómicas de WO_3 dopadas con TlO_2 y MoO_3 . México D.F. UNAM. (2011).
- 17.- Arato Tovar Ana María. Preparación y caracterización de las películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio depositadas por la técnica de rocío pirolítico. Nuevo León. UANL.
- 18.- Aguilar Castillo Alfredo Antonio. Codopaje de Tb^{3+} y Eu^{3+} trivalente para emisión verde y roja en HfO_2 . México DF. UNAM. (2012).
- 19.- M. Ait Aouaj, E. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. Morocco, Spain. University of Mohammed V-Agdal, Universidad Autonoma de Madrid. (2009).
20. - Dwi Bayuwati. Comparison of $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ Thin Films Deposited by Pneumatic Spray Pyrolysis Technique with that Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. Indonesian Journal of Materials Science. Indonesia. (2008).
21. - D. Chatzikyriakou, A. Mahoa, R. Clootsa, C. Henrist. Ultrasonic spray pyrolysis as a processing route for templated electrochromic tungsten oxide films. University of Liège. Belgium. (2016).
22. - S. Patil, Pramod. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. Kolhapur, India. (1999).
23. - Jian Lin, Ninshu Ma, Yongping Lei, Hidekazu Murakawa. Measurement of residual stress in arc welded lap joints by $\cos\alpha$ X-ray diffraction method. China, Japan. Beijing University of Technology, Osaka University. (2016).
- 24.- Mazuelas Esteban Angel. Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V, aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. (1992).
25. - A Speakman Scott. Basics of X-Ray Powder Diffraction. Massachusetts Institute of Technology.
- 26.- Faccio Ricardo. Cristalografía y Difracción de Rayos X. Cryssmat-Lab. DETEMA - Facultad de Química.
- 27.- Ubero Pascal Nicolas. Técnicas de microscopia aplicadas a las ciencias forenses. Universidad de Murcia. (2008-2009).
- 28.- Sorrivas de Lozano Viviana, Morales Alfonsina Yañez Maria Julia. Principios y práctica de la microscopia electrónica. 1ra Edición. (2014).
- 29.- Renau-Piqueras Jaime, Faura Magdalena. Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. Valencia. Centro de Investigación Hospital la Fe.

30. - Godge Jhon. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). University of Minnesota. Duluth.
- 31.- Técnicas de análisis químico superficies. Servicios Técnicos de Investigación. (2012).
32. - M.I. Litter, M.A. Armienta. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED. Argentina. (2009).
- 33.- Nieves Abril, Barcena J. Antonio, Reyes Emilio, Galvan Aurora. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Campus Universitario de Rabales. Cordoba.
- 34.- Owen Tony. Fundamentos de la espectroscopia UV-Visible moderna conceptos basicos. Agilent Technologies. Alemania. (2000).
35. - Subodh Kumar. Spectroscopy of Organic Compounds. Guru Nanak Dev University. Amritsar. (2006).
- 36.- González Benito Francisco Javier. Caracterización de materiales y defectos Espectroscopia UV-VIS. Universidad Carlos III de Madrid.
- 37.- Ultraviolet/visible spectroscopy. The Royal Society of Chemistry. Unilever.
- 38.- S. Gil. Medición de resistividades, método de 4 puntas. Universidad de Buenos Aires. (2013).
- 39.- Estrella Rodríguez Julio César. Mediciones eléctricas por el método de 4 puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico. Instituto Politécnico Nacional. Tamaulipas. (2016).
- 40.- Aguilera Ortiz Oscar Adolfo, Bayona Vergara Oscar Javier. Conductivimetro de corriente alterna basado en la técnica de Van Der Pauw para caracterizar solidos semiconductores. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. (2007).
41. - J.A. Woollam Co. Thin Film Thickness. United States.
- 42.- Vazquez, Mario. Voltametría cíclica. Antioquia. Universidad de Antioquia. (2016).
43. - Geetha, Krishnan, Cyclic voltammetry. Center for Electrochemical Engineering Research. Ohio University. (2011).
- 44.- Alcañiz Fillol Miguel. Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia. (2011).
- 45.- Baeza Reyes Alejandro, García Mendoza Arturo de Jesús. Principios de electroquímica analítica. Mexico. UNAM. (2011).
46. - Green, Kayla. Cyclic voltammetry. Texas Christian University. Journal of Visualized Experiments. (2016).

47. - Alaa A. A. Aljabali, J. Elaine Barclay, Julea N. Butt, George P. Lomonosoff and David J. Evans. Redox-active ferrocene-modified Cowpea mosaic virus nanoparticles. University of East Anglia. Norwich.
- 48.- Ortega Rueda de León, Jesús Manuel. Películas electrocrómicas de óxido de tungsteno (WO_3). Facultad de Ciencias UNAM. México D.F. 2005.
49. - JANDEL Four point Probe System with RM3 Test Unit Standard Operating Procedure. University of Texas at Arlington. Nanotechnology Research & Education Center. (2013).
- 50.- J. Padilla, T.F. Otero. Dispositivos electrocrómicos orgánicos. Universidad Politécnica de Cartagena. Cartagena. (2007).
- 51.- Ugalde Lazcano, Magali Erika. Películas electrocrómicas NiO preparadas por CVD. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. (2006).
- 52.- San Juan Hernández Samuel. Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por la técnica de rocío pirólítico para su aplicación en celdas solares. Instituto Politécnico Nacional. Altamira, Tamaulipas. (2014).
- 53.- Performing Van Der Pauw Resistivity Measurements. Quantum Design. (2007).
54. Tesis de Maestría de Arturo I. Martínez, UNAM octubre 2002.
55. Malik. “Transparent Conducting Metal Oxide Semiconductor films”, Technology, characterization and Applications in optoelectronics devices, microelectrónica INAOE (2001).
56. C. Manifacier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, Mat. Res. Bull. (1979).

