



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

“DEPÓSITO Y EVALUACIÓN DEL FACTOR DE MÉRITO DE CONTACTOS
CONDUCTORES TRASPARENTES DE ZnO:Al Y GRAFENO/ZnO:Al
MEDIANTE LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

IVÁN RICARDO CISNEROS CONTRERAS

TUTOR PRINCIPAL

DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA



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.

Dedicatoria.

A mis amados padres, quienes siempre me han guiado por la senda de la vida con su ejemplo y enseñanzas llenas de sabiduría, amor y cariño. Gracias por las oportunidades que me han brindado y la hermosa vida que me han dado.

A mi amado hermano, cuyo ejemplo me llena de orgullo inspirándome a siempre seguir adelante. Gracias por tu incondicional apoyo, amor y compañía. ¡Vamos juntos compañero!

Agradecimientos.

Estoy eternamente agradecido con Dios por todas oportunidades que me ha dado, por la hermosa familia que me ha regalado y por la salud, bienestar y entendimiento que me ha otorgado a lo largo de mi vida. Gracias también Señor por permitirme conseguir este importante logro en mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi segundo hogar y por todas las oportunidades que me ha brindado a lo largo de los años.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por darme la oportunidad de estudiar su maestría, ayudándome a dar un paso más en mi carrera académica.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, donde fueron impartidas las mayor parte de mis clases en la maestría.

Al Instituto de Física de la UNAM, por brindarme el uso de sus instalaciones y equipos para el desarrollo del presente trabajo.

Quiero dar un agradecimiento especial al Dr. Arturo Rodríguez Gómez, que fungió como mi tutor principal durante la maestría, por su apoyo, aportaciones y consejos que me guiaron en el proyecto de investigación. De igual manera quiero agradecerle por su siempre cordial y amistoso trato, tanto en el ámbito académico como en el personal.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, miembro de mi comité tutor, por todos los consejos y asesorías que me aportó a lo largo de la maestría. Asimismo por el préstamo de sus equipos y paciencia para enseñarme a usarlos para el desarrollo del proyecto de investigación.

Al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, miembro de mi comité tutor, por los consejos y enseñanzas brindados a lo largo de este trabajo.

Al Dr. José Reyes Gasga, quien además de ser miembro de mi jurado me brindó espacios de exposición en el seminario que organiza proporcionándome apoyo y asesoramiento a lo largo de mi proyecto de investigación.

A los miembros de mi comité tutor y a los miembros del jurado, Dr. José Reyes Gasga, Dra. Susana Orozco Segovia, Dr. Francisco Morales Leal y Dr. Mayo Villagrán Muniz, por tomarse el tiempo de revisar mi trabajo y brindarme sus valiosas observaciones para la mejora del mismo.

A Jesús Gonzáles Gutiérrez por sus enseñanzas y ayuda en el uso del equipo de rocío pirolítico y equipo de caracterización.

A Juan Pablo Franco Berrones por sus aportaciones al presente trabajo y por acompañarme en mi curva de aprendizaje.

A María del Pilar Aguilar del Valle por todo el apoyo que me brindo y momentos que vivimos juntos a lo largo de la licenciatura y maestría.

A la Dra. Nancy Vargas Becerril por sus valiosas asesorías y aportaciones.

Al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa por su ayuda en la obtención de micrografías y valiosas explicaciones. Al laboratorista Diego Quitero Vargas por su ayuda en la preparación de muestras. Al técnico Antonio Morales Espino por su apoyo en la obtención de patrones de difracción de rayos X. Al técnico Pablo López Arriaga por todo su apoyo.

A toda mi familia por siempre apoyarme y motivarme a seguir adelante.

A todos mis amigos por los buenos momentos y por siempre motivarme a superarme a mí mismo.

Finalmente quiero agradecer el financiamiento otorgado para la realización de esta tesis a los proyectos: (a) Investigación Científica Básica SEP-CONACYT 2016 con número: 283492 y (b) PAPIIT número: IA102718.

ÍNDICE.

I. Resumen.....	1
II. Introducción.....	3
III. Objetivos.....	7
IV. Marco teórico.....	8
1. Conductores, semiconductores y aislantes.....	8
1.1. <i>Teoría de Bloch.....</i>	8
1.1.1. Conductores.....	8
1.1.2. Aislantes.....	8
1.1.3. Semiconductores.....	9
1.2. <i>Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....</i>	9
1.2.1. Semiconductores intrínsecos.....	9
1.2.2. Semiconductores extrínsecos.....	9
2. Técnica de crecimiento: Rocío pirolítico ultrasónico.....	9
2.1. <i>Rocío pirolítico ultrasónico.....</i>	9
2.2. <i>Procesos del rocío pirolítico ultrasónico.....</i>	10
2.2.1. Atomización ultrasónica.....	10
2.2.2. Transporte.....	10
2.2.3. Pirólisis.....	11
2.3. <i>Diferencias con la técnica de rocío pirolítico mecánico.....</i>	11
2.4. <i>Parámetros de depósito por rocío pirolítico ultrasónico.....</i>	12
2.4.1. Concentración de la solución.....	12
2.4.2. Flujo de los gases de transporte.....	12
2.4.3. Temperatura del sustrato.....	12
2.4.4. Tiempo de depósito.....	14
3. Contactos conductores transparentes.....	14
3.1. <i>Características generales.....</i>	14
3.2. Factor de mérito.....	16
3.3. <i>Técnicas de depósito de TCOs.....</i>	16
3.3.1. Técnica de pulverización catódica (sputtering).....	16
3.3.2. Rocío pirolítico.....	17
3.4. <i>Óxidos conductores transparentes más usados.....</i>	17
3.4.1. Óxido de estaño (<i>SnO₂</i>) [TO].....	17
3.4.1.1. Óxido de estaño dopado con antimonio [ATO].....	17
3.4.1.2. Óxido de estaño dopado con flúor [FTO].....	17
3.4.2. Óxido de indio [IO].....	18

3.4.2.1. Óxido de indio-estaño [ITO].....	18
3.4.3. Estanato de cadmio [CTO].....	18
3.4.4. Óxido de zinc (ZnO) [ZO].	19
3.4.4.1. Óxido de zinc dopado con indio (ZnO:In) [IZO].....	19
3.4.4.2. Óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) [AZO].	20
3.4.4.3. Óxido de zinc dopado con Galio (ZnO:Ga) [GZO].....	21
3.5. Aplicaciones de los contactos conductores transparentes	21
3.5.1. Películas transparentes reflectoras de calor.....	21
3.5.2. Celdas solares heterouniónicas.....	21
3.2.3. Sensores de gas.....	21
3.2.4. Recubrimientos protectores.....	21
3.2.5. Otras aplicaciones.....	22
3.6. Problemas de sustituir películas delgadas de ITO por AZO.....	22
4. Depósito de películas delgadas de ZnO:Al por rocío pirolítico ultrasónico.	22
4.1. Solución precursora para el depósito de ZnO:Al.....	22
4.2. Fenómeno de dopaje de ZnO con Al durante el depósito.	23
5. Grafeno.	24
5.1. Algunas propiedades del grafeno.	24
5.1.1. Propiedades electrónicas.....	24
5.1.2. Propiedades ópticas.....	25
5.2. Grafeno en la actualidad y futuras proyecciones.	25
5.3. Grafeno y contactos conductores transparentes.....	25
6. Técnicas de caracterización de películas delgadas.....	26
6.1. Espectroscopia UV-Vis.	26
6.2. Espectroscopia Raman.....	28
6.2.1. Efecto Raman.....	28
6.2.3. Espectro Raman de grafeno.....	29
6.3. Efecto Hall y método de Van der Pauw.	30
6.4. Difracción de rayos X (XRD).....	33
6.4.1. Difractómetro de rayos X.....	33
6.4.2. Geometría de incidencia rasante.....	34
6.5. Microscopía electrónica de barrido.....	35
V. Metodología experimental.	37
1. Preparación de sustratos de vidrio (SiO₂).....	37
2. Preparación de solución precursora.....	38
3. Descripción del sistema de rocío pirolítico ultrasónico usado.	39

4. Depósito de contactos conductores transparentes de ZnO:Al.....	41
4.1. Descripción general de proceso de depósito.	41
4.2. Parámetros de depósito.....	44
4.2.1. Temperatura de sustrato.	44
4.2.2. Flujo de gases de transporte.	46
4.2.3. Tiempo de depósito.....	47
4.3. Otros factores que deben ser tomados en consideración.....	48
4.3.1. Posición del sustrato sobre placa térmica.	48
4.3.2. Cantidad de agua colocada en el atomizador ultrasónico.....	48
4.3.3. Cantidad de solución precursora inicial dentro del cilindro de pulverización.....	49
5. Caracterización de contactos conductores transparentes de ZnO:Al.	49
5.1. Espectroscopia UV-Vis.	50
5.2. Efecto Hall y método de Van der Pauw.	51
5.3. Difracción de rayos X.	52
5.4. Microscopía electrónica de barrido.	52
5.4.1. Preparación de muestra.	52
5.4.2. Observación de películas de ZnO:Al.....	52
6. Películas de ZnO:Al sobre grafeno.....	53
6.1. Evaluación de calidad de depósito de grafeno y su resistencia ante el calentamiento.	53
6.2. Depósito de ZnO:Al sobre grafeno.	53
6.3. Caracterización de películas de ZnO:Al sobre grafeno.	53
VI. Resultados y discusión.	54
1. Características óptico-eléctricas de depósitos sobre sustratos de vidrio.	54
2. Análisis de las propiedades opto-eléctricas en función del tiempo de depósito y espesor de las películas delgadas.....	57
2.1. Espesor en función del tiempo de depósito.....	57
2.2. Resistividad en función del espesor.	58
2.3. Transmitancia en función del espesor.....	59
3. Estructura y composición de películas delgadas de ZnO:Al sobre sustratos de vidrio.	60
3.1. Difracción de rayos X.	60
3.2. Microscopía electrónica de barrido.	62
4. Evaluación de calidad de películas de grafeno.	64
4.1. Espectroscopia Raman realizada antes del calentamiento del sustrato. ...	64
4.2. Espectroscopia Raman realizada después de calentamiento del sustrato a 400 °C.....	66

5. Características óptico-eléctricas de depósitos sobre sustratos con grafeno.....	66
6. Microscopía electrónica de barrido de películas de AZO depositadas sobre un sustrato con grafeno.....	67
VII. Conclusiones.....	70
<i>Apéndice.....</i>	<i>72</i>
IX. Referencias y bibliografía.....	74

I. Resumen.

El presente trabajo fue llevado a cabo en el laboratorio de fotónica del silicio del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM), y tuvo por enfoque el crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) sobre sustratos de vidrio y sustratos de cuarzo recubiertos con grafeno, para su evaluación y aplicación como contactos conductores transparentes, por medio de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico diseñado y construido en el IFUNAM.

Para realizar el crecimiento de las películas de ZnO:Al (AZO) se utilizó por solución precursora una mezcla de acetato de zinc dihidratado y acetilacetato de aluminio con una concentración 3% atómica, diluidos en metanol anhídrico, agua desionizada y ácido acético. Asimismo fue necesario buscar los parámetros de depósito ideales para obtener películas con factores de mérito (que dependen de sus características ópticas y eléctricas) adecuados para su uso como contactos conductores transparentes.

Los parámetros encontrados para el crecimiento de contactos conductores transparentes de AZO mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico fueron: una temperatura de sustrato de 350-400 °C, un tiempo de depósito de 12-13 minutos, un flujo de gas de arrastre aproximado de 3431 mL/min y un flujo de gas director aproximado de 288 mL/min, siendo nitrógeno de ultra alta pureza el gas usado en estos flujos.

Se midieron las propiedades ópticas y eléctricas de los contactos conductores de AZO depositados sobre vidrio, a través de su estudio mediante espectroscopía UV-Vis, la medición del efecto Hall y el método de Van der Pauw. De igual forma, se llevó a cabo el análisis de su estructura y composición a través de la técnica de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los contactos conductores de AZO depositados sobre vidrio alcanzaron resistividades del orden de $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ (siendo de $1.68 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ la menor alcanzada), transmitancias ópticas promedio en el rango visible del espectro electromagnético cercanas a 80%, (con 82.1% la más alta obtenida) y factores de mérito adecuados (siendo el mejor de $4.67 \Omega^{-1}$).

Se logró determinar la existencia de una tendencia al aumento del espesor de las películas de AZO conforme su tiempo de depósito crece. Por otra parte se observó que su transmitancia promedio y resistividad tienden a disminuir conforme el espesor del depósito crece. Pesé a ello, se observó que el sistema posee una insuficiente

reproducibilidad en las características opto-electricas para su análisis en los depósitos realizados, pero suficiente para el uso de éstos en diversas aplicaciones.

Los resultados del del XRD mostraron un crecimiento preferencial orientado hacia el plano (002) correspondiente a la fase wurtzita del ZnO. Por otro lado, el análisis realizado a través de SEM mostró que las películas de ZnO:Al presentan crecimiento de granos de tipo columnar con forma hexagonal y circular, asimismo exhibió mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) que la composición atómica de los contactos conductores es mayormente formada por átomos de Zn y O, mientras que los átomos de Al no pudieron ser detectados dada la pequeña cantidad de dopaje.

Se evaluó la calidad y estabilidad térmica de uno de los sustratos de cuarzo recubiertos a través de su análisis por espectroscopía Raman, logrando determinar que dicho recubrimiento se trataba de una monocapa uniforme de grafeno estable aún ante su calentamiento a una temperatura de 400 °C.

Posteriormente se realizo el crecimiento de películas de ZnO:Al sobre los sustratos recubiertos con grafeno, usando los parámetros de depósito previamente mencionados.

Finalmente se observó poca estabilidad en las propiedades eléctricas de las bicapas grafeno/ZnO:Al, derivando en la disminución de su factor de mérito, aún cuando se encontró, a través de SEM, el mismo crecimiento de granos columnares con forma hexagonal y circular presentes en los contactos conductores transparentes depositados sobre vidrio.

II. Introducción.

Durante décadas, la tecnología de la microelectrónica ha tenido una gran difusión gracias a la amplia cantidad de aplicaciones que se le puede dar en diferentes áreas tales como salud, movilidad, seguridad, comunicaciones, educación, entretenimiento, entre muchas otras [1-6], ayudándonos a simplificar muchos aspectos relacionados con la industria y la vida diaria.

Uno de los sectores con mayor crecimiento ha sido aquel cuyos dispositivos requieren un contacto eléctrico transparente en su superficie, como las celdas solares, las pantallas planas (televisores de alta definición HDTVs, pantallas de cristales líquidos, de plasma, leds orgánicos OLED), sensores de gas, recubrimientos protectores, entre otros [7-14].

La mayor parte de los materiales conductores son opacos a la luz visible y la mayoría de los sólidos transparentes son aislantes. Los contactos conductores transparentes (TCOs) son materiales que ofrecen un balance ideal entre una elevada conductividad eléctrica (del orden de $10^{3-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$) y una alta transparencia en el rango visible del espectro electromagnético (cercana a un 80% promedio en su transmitancia) [8,14-16].

La mayoría de los TCOs son semiconductores dopados con metales, metaloides o no metales que cambian sus propiedades ópticas y eléctricas, de tal forma que obtienen las características necesarias para ser contactos conductores transparentes. Esto es debido a que su brecha prohibida (band gap) es lo suficientemente grande para prevenir la absorción de la luz visible por la excitación de electrones. Al mismo tiempo, los átomos dopantes proporcionan electrones adicionales a la banda de conducción que permiten una alta conductividad eléctrica [8,13-16].

Actualmente existen una gran cantidad de contactos conductores transparentes, entre los más estudiados se encuentran el óxido de estaño (SnO_2), óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de indio (IO), óxido de indio-estaño (ITO), estanato de cadmio (CTO), óxido de zinc (ZnO ó ZO), óxido de zinc dopado con indio ($ZnO:In$ ó IZO), óxido de zinc dopado con aluminio ($ZnO:Al$ ó AZO) y el óxido de zinc dopado con Galio ($ZnO:Ga$ ó GZO) [8,10,13,15-19].

Durante mucho tiempo, el ITO ha sido el contacto conductor transparente más ampliamente utilizado y comercializado para su uso en dispositivos opto-electrónicos por sus sobresalientes características ópticas y conductoras [7, 9, 13-15, 20-22].

En el presente, el indio además de ser usado en la producción de varios tipos de pantallas de cristal líquido (LCDs), es usado también para la fabricación de baterías alcalinas y paneles solares con películas de estaño, entre otras aplicaciones en áreas de la industria que se han expandido en años recientes. Por ello, es ampliamente aceptado que ocurrirá una escasez de indio en el futuro, debido a la limitada naturaleza de reservas mundiales de este elemento [15,22,23].

En consecuencia, la disponibilidad de indio es cada vez menor, incrementándose su precio recientemente y provocando que cada vez sea más complicado obtener suministros constantes de este material para fabricar ITO. Aunado a esto, el ITO posee limitaciones como su toxicidad, por lo que se anticipa que perderá su participación en los mercados en el futuro próximo [15,22-24].

Por lo anterior, aun cuando el ITO posee las mejores propiedades opto-eléctricas de los TCOs actualmente conocidos, el desarrollo y estudio de otros contactos conductores transparentes costo-eficientes como alternativa de las películas de ITO es hoy en día uno de los temas de desarrollo más importantes en la ciencia de materiales [25]. De entre las alternativas, el más relevante y estudiado es el AZO pues presenta diversas ventajas como la abundancia del Zn y el Al, buenas propiedades ópto-eléctricas, alta estabilidad y nula toxicidad [23, 26-36]. Pese a ello, aún no se ha conseguido que las películas delgadas de AZO presenten características opto-eléctricas tan buenas como las del ITO.

Una variedad de grupos de investigación utilizan diferentes técnicas para realizar crecimientos de películas de AZO con baja resistividad eléctrica y alta transparencia óptica. Entre estas, las más comunes son las de evaporación térmica en vacío [27], sol-gel [27,28,37,38], láser pulsado [33,40], pulverización catódica [29-32,41,42], rocío pirolítico [34-36,39,43-45] y rocío pirolítico ultrasónico [23,24,46,47].

Las técnicas de depósito por pulverización catódica y depósito por láser pulsado permiten el depósito de películas de AZO con excelentes propiedades ópticas y eléctricas y alta reproducibilidad, sin embargo son muy caras debido a sus requerimientos de equipos de vacío y su también elevado precio del blanco [24]. Por otra parte, las técnicas de sol-gel y rocío pirolítico son mucho más baratas porque en general no requieren sistemas de vacío. No obstante, la técnica de sol-gel para el depósito de películas de AZO toma mucho tiempo y requiere múltiples procesos de recubrimiento, secado y recocido a altas temperaturas [45].

El método de depósito por rocío pirolítico resulta ser muy atractivo para el crecimiento de películas delgadas para aplicaciones como la fabricación de celdas solares, ya que en adición a lo anteriormente dicho, tiene excelente control en la uniformidad química de sus crecimientos y permite su adaptación para la producción de películas de gran área [34,38,44-47].

Para realizar el análisis de crecimientos de películas delgadas de AZO a través de la técnica de rocío pirolítico, la mayor parte de los grupos de investigación llevan a cabo el diseño y construcción de su propio sistema. Es por ello que cada equipo requiere la evaluación de su desempeño y reproducibilidad, la cual es llevada a cabo a través de la obtención del factor de mérito (que es función de las propiedades ópticas y eléctricas) de los crecimientos llevados a cabo mediante su uso y su posterior comparación con respecto a los reportados por otros grupos de trabajo.

En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación del desempeño de un equipo de rocío pirolítico ultrasónico diseñado y construido en el laboratorio de fotónica del silicio del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM) a través del depósito de películas delgadas de AZO y su caracterización óptica, eléctrica y estructural.

Por otra parte, es sabido que el grafeno es un material que se encuentra actualmente en continuo estudio debido a sus inusuales propiedades y a estar compuesto únicamente por átomos de carbono [48-51].

El grafeno posee entre sus propiedades una muy alta transmitividad en el rango visible del espectro electromagnético (con una transmitividad máxima de 96% [52]) y buena conductividad eléctrica (con una resistencia de capa cercana a $150 \Omega/\square$ [53]). Estas lo han llevado a ser estudiado como contacto conductor transparente [53-56], sin embargo sus características no son suficientemente buenas como para ser una alternativa al ITO.

Se ha reportado que al llevar a cabo un crecimiento de ITO sobre una película delgada de grafeno se puede reducir la resistencia de capa que posee el sistema bicapa perdiendo poca transmitancia [57], lo que aumenta el factor de mérito de estos depósitos. Esto muestra la influencia que la presencia de grafeno puede llegar a tener sobre las características ópticas y eléctricas de las películas delgadas de contactos conductores transparentes.

Es por ello que llevar a cabo crecimientos de películas de ZnO:Al sobre sustratos con grafeno en su superficie resulta de gran interés, ya que actualmente no existe ningún trabajo reportado al respecto y podría existir una mejora en el factor de mérito del contacto conductor resultante de la bicapa grafeno/ZnO:Al.

Por lo anterior, en el presente trabajo se realizó el depósito de películas delgadas de ZnO:Al sobre sustratos de cuarzo recubiertos con grafeno por medio del sistema de rocío pirolítico ultrasónico, una vez que fue evaluada la calidad y reproducibilidad de los crecimientos llevados a cabo mediante el uso de este, con el fin de evaluar si existe una mejora en el factor de mérito de estos depósitos con respecto a los llevados a cabo sin grafeno y observar si sus propiedades opto-eléctricas se aproximan más que los depósitos crecidos sobre un sustrato de vidrio a los contactos conductores transparentes de ITO.

III. Objetivos.

Objetivos generales.

1. Evaluar el desempeño de un equipo de rocío pirolítico ultrasónico diseñado y construido en el laboratorio de fotónica del silicio del IFUNAM, mediante la caracterización óptica, eléctrica y estructural de películas delgadas de ZnO:Al para su uso como contactos conductores transparentes.
2. Mediante el sistema de rocío pirolítico ultrasónico, llevar a cabo el crecimiento de contactos conductores transparentes de ZnO:Al sobre la superficie de un sustrato de cuarzo recubierto con grafeno, para evaluar la influencia de este en las características ópticas y eléctricas de la estructura bicapa.

Objetivos particulares.

- Obtener los parámetros de depósito necesarios para llevar a cabo el crecimiento de películas de ZnO:Al sobre sustratos de vidrio para su aplicación como contactos conductores transparentes, a través del uso del equipo de rocío pirolítico ultrasónico construido y diseñado en el IFUNAM.
- Comparar las propiedades ópticas y eléctricas de diferentes contactos conductores transparentes de ZnO:Al depositados sobre sustratos de vidrio mediante el sistema de rocío pirolítico ultrasónico usando los parámetros de depósito obtenidos, a través de su evaluación por espectroscopia UV-Vis, medición del efecto Hall producido en ellas y método de Van der Pauw, con el fin de evaluar la capacidad de reproducibilidad que el sistema posee.
- Depositar películas delgadas de ZnO:Al sobre sustratos de cuarzo recubiertas con grafeno, por medio del sistema de rocío pirolítico ultrasónico con el propósito de evaluar su factor de mérito y compararlo con el de los contactos conductores transparentes de ZnO:Al crecidos sobre sustratos de vidrio.

IV. Marco teórico.

1. Conductores, semiconductores y aislantes.

1.1. Teoría de Bloch.

A través de la solución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento de un electrón en el potencial periódico de un cristal, se logró determinar la existencia de bandas de energía prohibidas, es decir, aquellas que los electrones no pueden tener [58]. En un sólido, las bandas de energía, la brecha entre ellas y la medida en estas se llenan de electrones rigen muchas de las propiedades de los sólidos, entre ellas su comportamiento eléctrico.

Los materiales pueden ser clasificados, de acuerdo con su valor de banda de energía prohibida, en conductores, semiconductores y aislantes.

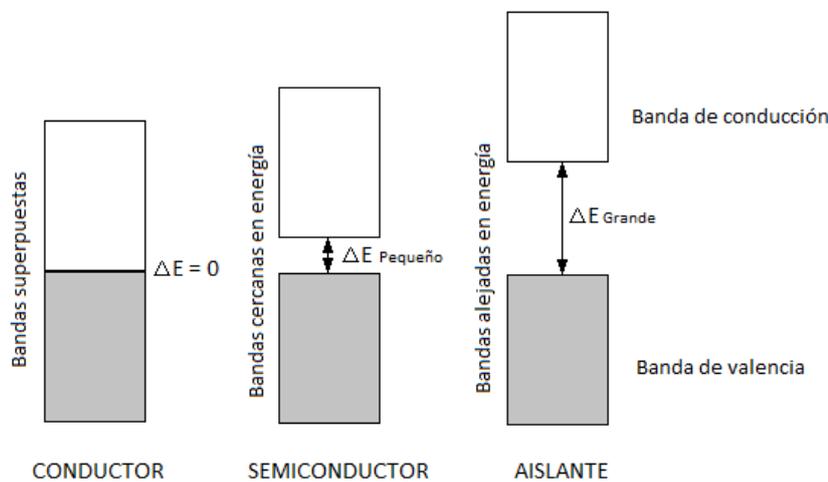


Figura 4.1.1. Esquema de estructura de bandas de materiales de acuerdo a su conductividad.

1.1.1. Conductores.

Los materiales conductores son aquellos cuyas bandas de valencia y conducción se encuentran solapadas, por lo que al recibir una pequeña cantidad de energía a través de calor externo o energía eléctrica, los electrones ascienden a niveles energéticos mayores. Tales electrones son conocidos como electrones libres. Cuando una fuente eléctrica externa es conectada a un material conductor, los electrones libres comienzan a moverse hacia un potencial mayor, causando que la corriente eléctrica pase a través del material

1.1.2. Aislantes.

A diferencia de los materiales conductores, las bandas de valencia y conducción de los materiales aislantes se encuentran muy lejanas la una de la otra (mayor a 5 eV), provocando que el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción sea muy difícil, haciendo imposible que ganen energía mediante absorción fotónica.

1.1.3. Semiconductores.

La estructura de bandas de energía de un semiconductor es semejante a la de un aislante, a bajas temperaturas la banda de valencia está completamente llena y la de conducción completamente vacía, sin embargo, la brecha de energías prohibidas en el semiconductor es menor que en un aislante, por lo que al aumentar la temperatura, los electrones del borde superior de la banda de valencia pueden ser promovidos a la banda de conducción.

1.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

1.2.1. Semiconductores intrínsecos.

Un material semiconductor compuesto únicamente de un tipo de átomo es denominado semiconductor intrínseco. El conjunto de enlaces crea una red cristalina, que tiene una unión muy fuerte entre electrones y átomos.

1.2.2. Semiconductores extrínsecos

Para aumentar la conductividad de los semiconductores intrínsecos, se les somete a un proceso de impurificación, llamado dopaje, consistente en introducir átomos de otros elementos a su red cristalina, con el fin de aumentar su conductividad. Dependiendo la naturaleza de la impureza, se puede tratar de un semiconductor tipo p o uno tipo n [14].

- Semiconductor tipo p: Se emplean elementos trivalentes como dopante, por lo que no aportan los electrones necesarios para establecer los cuatro enlaces covalentes, lo que produce que se presenten defectos por ausencia de electrones (huecos) en la red cristalina. A un material tipo p también se le denomina donador de huecos.
- Semiconductor tipo n: Se emplean elementos pentavalentes como dopante, por lo que el átomo donante aporta electrones en exceso a la red cristalina, lo que produce que estos sean promovidos fácilmente a la banda de conducción, moviéndose así fácilmente por la red cristalina, aumentando la conductividad del material. De ese modo, el material tipo n se denomina también donador de electrones.

2. Técnica de crecimiento: Rocío pirolítico ultrasónico.

2.1. Rocío pirolítico ultrasónico.

La técnica de rocío pirolítico consiste en rociar un compuesto disuelto en un líquido de bajo punto de ebullición sobre una superficie, la cual puede estar caliente o calentarse después de ser rociada para efectuar un proceso de pirólisis.

Esta técnica involucra reacciones químicas térmicamente estimuladas entre finas gotas de diferentes especies químicas. Para el uso de esta técnica, una solución (generalmente acuosa) que contiene sales solubles de los átomos constituyentes del compuesto, es rociada a un sustrato caliente en forma de finas gotas, mediante un método de pulverizado, con la ayuda de un gas de arrastre. Antes de llegar a la superficie caliente, las gotas pasan por una descomposición pirolítica. La energía térmica necesaria para la descomposición y recombinación del material es suministrada por el sustrato, el cual se encuentra a una alta temperatura. El gas de arrastre puede o no tomar lugar en el proceso de la reacción pirolítica [14].

Mientras que en la atomización neumática de la solución, llevada a cabo antes de ser transportada al sustrato, se hace comúnmente con aire a presión forzando a la solución a pasar por un pequeño agujero que produce un chorro de finas gotas, la técnica de pulverización ultrasónica de la solución consiste en excitar el precursor con un atomizador ultrasónico (100 W, 2.56 MHz). Este precursor se transporta con un gas hasta el sustrato caliente, donde el solvente se evapora y el precursor se deposita en el sustrato.

El rocío pirolítico es una técnica relativamente simple y económica, ya que no requiere de altos vacíos, para obtener películas homogéneas y con buena adherencia al sustrato donde crecen, además pueden ser depositados los precursores del compuesto que se busca mezclando las soluciones de cada uno de ellos, teniendo en cuenta los factores de concentración y temperatura de descomposición del precursor, permitiendo así agregar fácilmente dopantes a la solución. Por otra parte, nos permite llevar a cabo depósitos sobre grandes áreas y superficies irregulares.

2.2. Procesos del rocío pirolítico ultrasónico

2.2.1. Atomización ultrasónica.

Para obtener un rocío a partir de la solución precursora, se utiliza un sistema ultrasónico, este genera ondas ultrasónicas (10 KHz-10 MHz) a través del uso de un piezoeléctrico que entran en resonancia con la solución. Cuando se sobrepasa cierto umbral de intensidad, se producen gotas muy pequeñas, generando así el aerosol [14].

2.2.2. Transporte.

Una vez creado el rocío, es arrastrado por medio de una manguera a la zona de reacción pirolítica a través de un flujo de gas laminar. Para ello es necesario que ningún compuesto de la solución reaccione con el gas de arrastre, asimismo el gas utilizado no debe volverse parte de la solución precursora [14].

2.2.3. Pirólisis.

Una vez el rocío llega a la zona de reacción pirolítica, el disolvente se evapora conforme se aproxima al sustrato caliente, provocando que los productos de la reacción pirolítica sean depositados en el sustrato. Este proceso tiene una gran dependencia en la temperatura a la que se encuentra el sustrato, pues con ella se tiene el control del proceso de depósito y las propiedades que la película delgada adquiere al ser depositada. Asimismo, la adherencia y la cristalinidad que esta posea se verá ampliamente influenciada por la morfología superficial del sustrato utilizado [14]

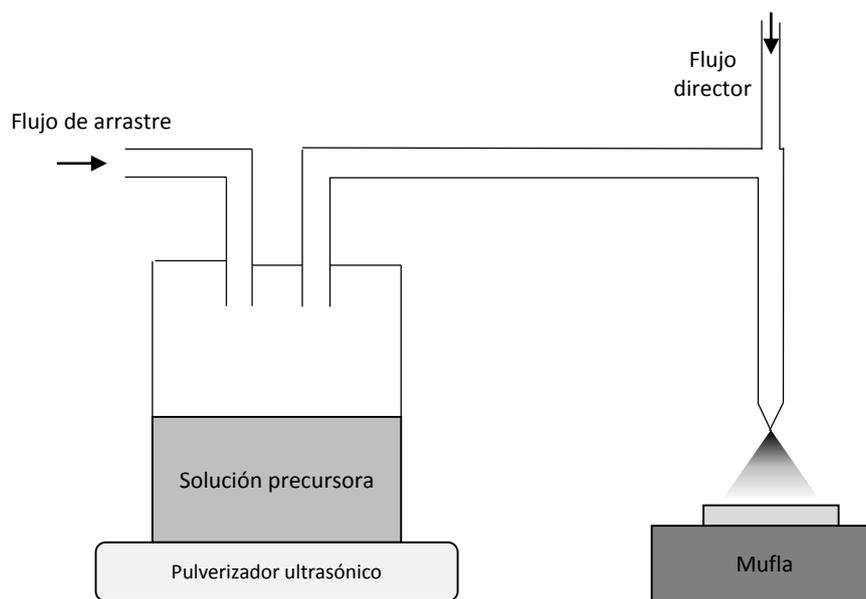


Figura 4.2.1. Configuración básica del sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

2.3. Diferencias con la técnica de rocío pirolítico mecánico

La atomización llevada a cabo a través de un sistema neumático produce un chorro de ángulo sólido, mientras que la variante ultrasónica requiere el transporte del rocío a través de una manguera, dando lugar a un chorro con un área transversal determinada [59].

Otra diferencia que se presenta entre ambos sistemas es la necesidad que presenta la atomización ultrasónica de mantener una alta tasa de producción de rocío, y la estabilidad del flujo de gases de arrastre y director para garantizar la homogeneidad del depósito. Por otra parte, la variante neumática no posee uniformidad radial para llevar a cabo el depósito, por lo que el sustrato debe ubicarse en el centro del área de depósito para conseguir una mayor homogeneidad en el depósito [59].

Otro factor que debe ser considerado es el choque térmico que sufre la solución al entrar en contacto con el sustrato. Si el sustrato está muy caliente, la solución puede ser evaporada antes de tocar su superficie, produciendo así un depósito de polvo que presentará una adherencia pobre al sustrato. También puede ocurrir que el choque térmico provoque que el sustrato que se encuentra a alta temperatura se rompa al ser impactado por la solución fría [59].

2.4. Parámetros de depósito por rocío pirolítico ultrasónico

2.4.1. Concentración de la solución.

La tasa de crecimiento de las películas delgadas tiene una relación directa con la concentración de la solución, pues esta debe permitir establecer una temperatura para la cual la solubilidad de los componentes y la precipitación de estos sea reproducible. Para ello es necesario tomar en consideración que la solubilidad de los compuestos tiene un límite que aumenta en función de la temperatura de la solución [59].

2.4.2. Flujo de los gases de transporte.

Para llevar a cabo el proceso de transporte del rocío, se utilizan dos flujos de transporte; el flujo del gas de arrastre y el flujo del gas director.

Flujo del gas de arrastre: Se utiliza para llevar el rocío del cilindro de atomización, en donde se lleva a cabo el proceso de atomización, hasta la campana de depósito. Dado que la producción de rocío es aproximadamente constante, el flujo de este gas no debe exceder los 15 l/min, pues además de que de esta forma se evita la existencia de turbulencias que puedan dar lugar al aumento del tamaño de gotas en el rocío [14], se evita que la tasa de arrastre sobrepase la tasa de producción de solución atomizada y que esto derive a su vez una pobre homogeneidad en el flujo de rocío transportado [59].

Flujo del gas director: Usado para direccionar homogénea, continua y establemente la solución precursora atomizada, una vez que es llevada por el gas de arrastre a la campana de depósito, de manera que el calor de la mufla no la evapore antes de llegar al sustrato. Este flujo no puede ser muy grande pues el rocío no tendría suficiente tiempo para llevar a cabo la reacción pirolítica en la superficie del sustrato, pero tampoco puede ser muy pequeño pues el rocío no alcanzaría al sustrato antes de evaporarse [59].

2.4.3. Temperatura del sustrato.

La temperatura es el parámetro más importante en esta técnica de depósito, pues con ella se tiene control de la reacción química que se lleva a cabo durante el proceso de depósito, que a su vez determina las propiedades del material depositado. Una

de ellas es la cristalinidad, de la cual dependen la mayoría de las propiedades del material.

La figura 4.2.2. muestra esquemáticamente las etapas de descomposición [14] de la solución precursora en función de la temperatura, exhibiendo las cuatro situaciones posibles dependientes de la temperatura propuestas por Viguie y Spitz [89].

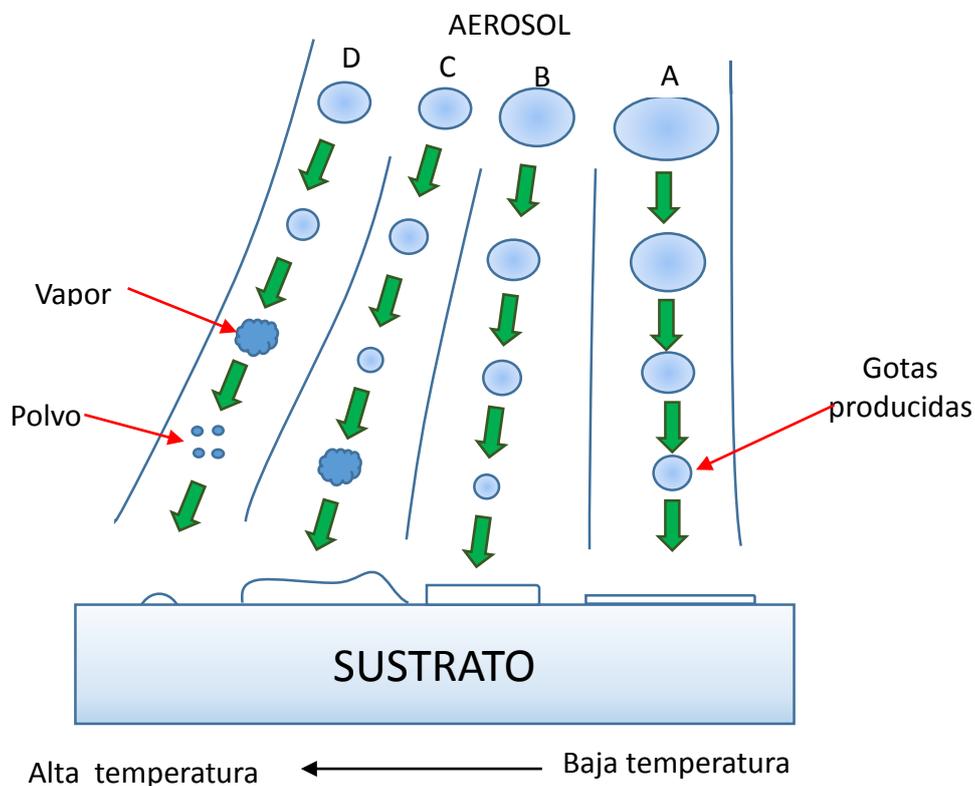


Figura 4.2.2. Etapas de descomposición de la solución precursora en función de la temperatura.

En el esquema A, la temperatura del sustrato es baja, provocando que las gotas de rocío lleguen a él aún en fase líquida. Esto provoca que el solvente de la solución se evapore poco a poco, dejando un precipitado dividido en la superficie del sustrato.

Por otro lado el esquema B muestra la situación en la que el sustrato se encuentra a mayor temperatura que en A, dando suficiente tiempo para que el solvente se evapore antes de llegar al sustrato, provocando que el precipitado alcance al sustrato en fase sólida.

El esquema C muestra el caso en el que la temperatura es suficientemente alta, por lo que la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado (considerando una solución volátil) se llevan a cabo en sucesión, provocando que los vapores generados se propaguen sobre el sustrato donde reaccionan químicamente en fase heterogénea sólido-gas, produciendo así el compuesto final.

Finalmente, en el esquema D se muestra el caso en el que se alcancen temperaturas aún mayores que en el esquema C, situación en la que la reacción química se lleva a cabo antes de que los vapores alcancen el sustrato. Los productos de la reacción son depositados sobre el sustrato en forma de fino polvo.

La adherencia al sustrato que se suscita al tener las condiciones descritos en el esquema C deriva en propiedades ópticas de calidad, por lo que resulta conveniente llevar a cabo los depósitos bajo estas. Por otra parte, los depósitos con las condiciones establecidas en A, B y D pese a no tener tan buena adherencia, pueden ser mejorados a través de tratamientos térmicos, sin embargo estos pueden alterar sus propiedades [14].

2.4.4. Tiempo de depósito.

Este parámetro es naturalmente importante para las características que obtendrá nuestro depósito, ya que mientras mayor sea el tiempo en que se lleve a cabo el depósito, mayor el tiempo en que se producirá nucleación en la superficie de nuestro sustrato, lo que conlleva a un mejor crecimiento y mayor espesor de la película delgada. A continuación se expone el proceso de nucleación llevado a cabo en el sustrato.

3. Contactos conductores transparentes.

3.1. Características generales.

Los contactos conductores transparentes (TCOs), también conocidos como óxidos conductores transparentes son materiales eléctricamente conductivos con absorción y reflexión de luz relativamente pequeñas. Pueden ser producidos como conductores tipo-p o tipo-n, por lo que abren una amplia gama de circuitos opto-eléctricos ahorradores de energía y aplicaciones tecnológicas.

Los TCOs ofrecen un balance entre la transparencia y la conductividad pues su brecha prohibida es grande (comparada con la de un material conductor), previniendo la absorción de la luz visible que promuevan electrones a través de ella. A su vez, los átomos dopantes proporcionan electrones adicionales en la banda de conducción, permitiendo así la conductividad eléctrica [14].

Las características que un TCOs debe cumplir son dos: una alta transmitancia óptica, es decir, alrededor del 80% en el rango de la longitud de onda de luz en el espectro visible, y una baja resistividad, en torno a $10^{-3} \Omega\text{cm}$.

Características ópticas suficientemente buenas para diferentes aplicaciones con TCOs han sido obtenidas mediante el uso de los óxidos de estaño, indio y zinc. Por

ejemplo, el bien conocido óxido de indio y estaño (ITO), y el óxido de zinc dopado con menos del 5% de aluminio (ZnO: Al).

Dos parámetros que son medidas prácticas de la conductividad y transparencia son la resistencia de capa (R_S) y la transmitancia promedio dentro del rango visible T . R_S se relaciona con la resistividad [8] mediante la expresión:

$$R_S = \frac{\rho(t)}{t} = \frac{1}{\sigma(t)t} \quad (4.3.1)$$

Es importante notar que la conductividad eléctrica (σ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) es función del espesor (t en cm). Esta dependencia se manifiesta a través de cambios microestructurales que ocurren debido a diferencias en el espesor de las películas.

La transmitancia óptica está dada por la razón de radiación I_0 entrando a la película de un lado y la radiación I que deja la muestra en el lado opuesto, de forma que

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha t) \quad (4.3.2)$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica en la región visible medida en cm^{-1} .

Los fenómenos de conductividad y transparencia están fuertemente relacionados, lo que conduce a una cierta compensación entre ambas. La naturaleza exacta de esta interdependencia es dictada por la influencia de varios parámetros de depósito en las propiedades electro-ópticas de estas películas.

La alta transparencia óptica de los TCOs en el espectro visible y de infrarrojo cercano es una consecuencia directa de ser semiconductores de gran brecha de banda ($E_g \gtrsim 3.0 \text{ eV}$).

Algunas características sobresalientes de las propiedades electro-ópticas de los TCOs son:

La conductividad eléctrica y la transparencia óptica en la región visible son marcadamente dependientes de las condiciones de depósito, sobre todo de la temperatura de depósito y el proceso de oxidación que ocurre durante o después del depósito.

Las propiedades de transporte electrónico y las constantes ópticas son dependientes del espesor en las películas delgadas. Esta variación podría ser debida a diferentes factores: a) la presencia de capas superficiales ricas en oxígeno, b) movilidad incrementada resultante del incremento de tamaño de grano y c) el cambio en la orientación preferencial de los cristales con el espesor.

3.2. Factor de mérito.

Existen una multitud de aplicaciones en las que los TCOs están involucrados. Dispositivos del tipo anterior requieren conocimiento detallado de los parámetros ópticos y eléctricos e imponen requerimientos rigurosos en ellos. No obstante, una combinación escogida apropiadamente de R_s y T , la cual tome en cuenta esta compensación inherente (que excluye, en la mayoría de los casos, conseguir simultáneamente de máximos de transmisión y conducción), puede ser muy útil para comparaciones rápidas. Esto ha llevado a diferentes definiciones de figura de mérito para conductores transparentes.

Se ha propuesto definir la figura de mérito F_{TC} [60] como:

$$F_{TC} = T/R_s \quad (4.3.4)$$

Que puede ser transformada con el uso de las ecuaciones (4.3.1) y (4.3.2) en:

$$F_{TC} = \sigma t \exp(-\alpha t) \quad (4.3.5)$$

3.3. Técnicas de depósito de TCOs.

Se han llevado a cabo una gran cantidad de técnicas para realizar depósitos de TCOs, que presentan ventajas y desventajas entre ellas, pues tienen diferentes condiciones de depósito, lo que produce ligeras variaciones en la microestructura y estequiometría de las películas, mismas que están fuertemente relacionadas con las propiedades ópticas y electrónicas que estas adquieren.

Dependiendo de la técnica de depósito, el sustrato puede tener una influencia significativa en las propiedades de las películas. A continuación se discute la utilidad de las técnicas de pulverización catódica y rocío pirolítico usadas para el depósito de TCOs.

3.3.1. Técnica de pulverización catódica (sputtering).

En el proceso de sputtering los iones positivos del plasma son acelerados hacia el cátodo, bombardeando la superficie. Como consecuencia del bombardeo, existe una transferencia de energía y momento de los iones a los átomos de la superficie del blanco, dando lugar a la eyección de los átomos cuando la energía transferida es suficiente para superar la energía local de enlace [10].

Esta técnica es la más usada para realizar depósitos de TCOs de alta calidad, cuyas propiedades son fuertemente dependientes de la presión parcial de oxígeno presente en el sistema durante el depósito.

Existen diferentes variaciones de sistemas sputtering, entre ellas las más comúnmente usadas son el de corriente directa (d.c. sputtering) y el de radiofrecuencia (r.f. sputtering).

3.3.2. Rocío pirolítico.

Esta técnica ha sido más extensamente usada debido a que es relativamente sencilla y económica, comparada con las demás técnicas de depósito de TCOs. Esto es en gran medida debido a que se pueden realizar los depósitos a presión atmosférica, asimismo, el control de la atmósfera en la que se realiza el depósito no debe ser tan extensamente cuidado, como en el caso del depósito por pulverización catódica o evaporación térmica al vacío. Además, la técnica es adaptable para producción en masa de recubrimientos de grandes áreas para aplicaciones industriales. Para ello variadas geometrías y configuraciones de depósitos han sido usadas.

Las propiedades que las películas de TCOs adquieren al ser depositadas mediante este método son en general buenas.

3.4. Óxidos conductores transparentes más usados.

A continuación se presentan algunos de los contactos conductores transparentes más populares, enfocándonos especialmente en el óxido de indio dopado con estaño [ITO], el cual es el más comúnmente usado en la actualidad para las diversas aplicaciones antes discutidas, y en el óxido de zinc dopado con aluminio [ZnO:Al ó AZO], en el cual está enfocado el presente trabajo.

3.4.1. Óxido de estaño (SnO_2) [TO].

El óxido de estaño fue el primer conductor transparente que fue significativamente comercializado. Por sí solo, el TO es un semiconductor de tipo n y exhibe una brecha de banda óptica directa (3.87-4.3 eV), por lo que su transmitancia en el visible e infrarrojo cercano es alta ($T \approx 80$) [8].

3.4.1.1. Óxido de estaño dopado con antimonio [ATO]

La concentración óptima de antimonio es entre 0.4% y 7% molar. Las películas de ATO poseen típicamente una resistividad $\rho \approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ y una transparencia promedio $T \approx 80\text{-}90\%$ [8].

3.4.1.2. Óxido de estaño dopado con flúor [FTO]

Estas películas tienen mayor movilidad que las de TO o ATO y una resistividad $\rho \approx 4.6^{-4} \Omega \text{ cm}$ con una transparencia $T \approx 80\text{-}90\%$.

Otros dopantes se han tratado de usar en las películas de SnO_2 , incluyendo fósforo, arsenico, indio, talio, telurio, tungsteno, cloro y bromuro, sin embargo estos dopantes no afectan significativamente la conductividad del depósito significativamente [8].

3.4.2. Óxido de indio [IO]

Las películas de IO (In_2O_3) son generalmente policristalinas con un tamaño de grano típico de 100 Å. El IO preparado mediante técnicas variadas tiene resistividades $\rho \gtrsim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ y su transparencia es $T \approx 75\text{-}90\%$ [8].

3.4.2.1. Óxido de indio-estaño [ITO].

Las películas delgadas de óxido de indio dopado con estaño [$In_{2-x}Sn_xO_3$: ITO] [15] son en general depositadas a partir de blancos ceramicos sinterizados de In_2O_3 que contienen entre 3 wt% y 10 wt% de SnO_2 [30], por lo que en algunos casos podría ser considerado como una aleación más que como un dopamiento.

El ITO, es un conductor tipo n con una brecha de energía prohibida entre 3.5 y 4.3 eV con una maxima concentración de portadores de carga en el orden de 10^{21}cm^{-3} [20], lo cual es debido a que su nivel de Fermi (E_F) se encuentra sobre el nivel de conducción (E_C) [9]. Consecuentemente el ITO es transparente en la región de infrarrojo cercano y visible ($T \approx 80\%$) del espectro electromagnético y ofrece la menor resistividad actuamente disponible ($\rho \approx 7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$) [8], pero la resistividad usual alcanzada en películas de ITO depositadas a traves de diferentes técnicas es de $\rho \approx 1 - 2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [10].

Además de lo ya mencionado, el ITO tiene alta reflectancia en el infrarrojo, excelente adherencia al sustrato, nula reactividad química y dureza. Debido a sus sobresalientes propiedades, el ITO ha sido ampliamente estudiado y usado en una gran cantidad aplicaciones, las cuales fueron discutidas en la sección 3.2. del marco teórico.

El tamaño típico de grano de las películas delgadas de ITO es entre 400 y 600 Å. Sus propiedades electricas y ópticas parecen ser independientes de los efectos de orientación que pudieran existir.

Otros dopantes que han sido estudiados en películas de In_2O_3 incluyen titanio, animonio, plomo y flúor.

3.4.3. Estanato de cadmio [CTO].

Las películas de CTO preparadas mediante sputtering r.f. de un blanco de óxido en O_2 puro tratadas en un ambiente de Ar – CdS, llegan a obtener resistividades muy bajas ($\rho \approx 1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) con transmitancias altas ($T \approx 85\%$). También se ha reportado que un blanco de Cd_2SnO_4 en una mezcla de Ar – O_2 , da por resultado películas con una resistividad $\rho \approx 6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ y una transmitancia $T \approx 85\%$ sin requerir un tratamiento térmico después del depósito [8].

3.4.4. Óxido de zinc (ZnO) [ZO].

El ZO es un material tecnológicamente importante. Las películas delgadas de ZO han sido preparadas por técnicas variadas y conservan la estructura wurtzita presente en el ZnO en bulto y son compuestas por cristales columnares con tamaños de grano en el rango de 50-300 Å.

Las películas de ZO sin dopante depositadas mediante la técnica de magnetrón sputtering en una mezcla de Ar – H₂ han alcanzado una resistividad de $\rho \approx 2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ y una transmitividad $T \approx 90\%$ [8].

Las películas basadas en ZnO [29]:

- i) Consisten de elementos abundantes y baratos, lo cual contrasta con las películas que contienen In.
- ii) No son tóxicas.
- iii) Son fácilmente producidas mediante la técnica de pulverización catódica, la cual es concurrentemente usada para recubrimientos a gran escala.
- iv) Permite la adaptación de la absorción ultravioleta, lo cual es posible debido a que la brecha de banda fundamental del ZnO se encuentra justo al final del espectro luminoso.

En adición a lo anterior, el ZnO es un compuesto semiconductor con una ancha brecha de banda (3.37 eV) que es adecuado para aplicaciones optoelectrónicas con longitud de onda corta. Se ha reportado luminiscencia en presencia de luz ultravioleta en partículas de ZnO desordenadas y películas delgadas. [20]

Es importante mencionar que el ZnO no es estable, especialmente a altas temperaturas, por lo que dopar el ZnO puede reducir dicha desventaja. El dopamiento se logra reemplazando átomos Zn²⁺ con átomos de elementos con mayor valencia, como indio, aluminio y galio. La eficiencia de los elementos dopantes depende de la electronegatividad y diferencia entre su radio atómico y el radio iónico del zinc. [19]

3.4.4.1. Óxido de zinc dopado con indio (ZnO:In) [IZO].

Las películas de IZO depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico, con una concentración In/Zn = 3%, alcanzan valores de resistividad $\rho \approx 2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ mediante el uso de acetato de indio. Asimismo poseen una transmitancia de $T \approx 85\%$ [62].

No obstante, el uso del dopamiento de ZnO con indio, acarrea consigo muchas de las desventajas que presenta el uso del ITO en la industria.

3.4.4.2. Óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) [AZO].

Las películas delgadas de ZnO:Al han sido investigadas extensivamente debido a que además de poseer interesantes características electrónicas y ópticas que, al igual que a la mayoría de los TCOs, las hacen adecuadas para muchas de las aplicaciones antes discutidas [41], también tienen una mayor estabilidad térmica y buena resistencia contra el daño por procesamiento de plasma de hidrógeno [27].

Para su depósito se han usado una gran cantidad de técnicas. Generalmente los crecimientos de películas delgadas de AZO fabricadas mediante las técnicas de pulverización catódica con magnetrón y radio frecuencia, CVD y rocío pirolítico tienen una orientación hacia el eje c, es decir, a lo largo del plano cristalino (002). Sin embargo, se ha demostrado que mediante otras técnicas es posible llevar a cabo el crecimiento con una orientación diferente [27].

Se ha concluido que la orientación hacia el eje c de las películas de AZO no es afectada por la cristalografía de la estructura del sustrato, sino que es un resultado del efecto de auto-ordenamiento causado tanto por la minimización de la energía libre en la superficie del cristal como por la interacción entre el material depositado y la superficie del sustrato [63].

A través de difractograma de XRD de la estructura cristalina de películas de AZO depositadas mediante la técnica de d.c. magnetrón sputtering, y con diferentes flujos de oxígeno y concentraciones de dopamiento de Al, se ha encontrado que estas generalmente presentan una estructura wurtzita hexagonal [30,44]. Sin embargo, se ha observado que la morfología de los granos de las películas de AZO depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico a partir de sal de acetilacetona, tienen forma lenticular (con granos alargados) y varían poco con la concentración del dopamiento, sin embargo, mediante este procedimiento solo se alcanza una resistividad de $\rho \approx 10^{-2} \Omega\text{cm}$. [23]

Las películas de AZO depositadas en condiciones óptimas presentan resistividades comparables con las de las películas de ITO ($\rho \approx 2 - 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) [66], asimismo se han llegado a alcanzar transmitancias ópticas $T \approx 97\%$ con un espesor de 550 nm [43].

En la literatura también se ha reportado que la brecha de banda de las películas de AZO decrece conforme la concentración de dopamiento de Al se incrementa, reportando un valor mínimo (3.284 eV) para una concentración $[\text{Al}]/[\text{Zn}] = 5\%$ [34].

3.4.4.3. Óxido de zinc dopado con Galio (ZnO:Ga) [GZO].

Los depósitos de GaZO en forma de película delgada obtienen bajas resistividades, se ha reportado que cuando se utiliza el método de pulverización catódica para llevar a cabo el depósito ($\rho \approx 10^3 - 10^{-4} \Omega\text{cm}$) [19,21].

3.5. Aplicaciones de los contactos conductores transparentes

3.5.1. Películas transparentes reflectoras de calor.

Estas películas son usadas para aislamiento térmico cuando se requiere transmisión de luz sin impedimentos. Las películas por una parte reflejan eficientemente la radiación de calor infrarroja de banda ancha de una manera similar a los materiales que similarmente a los metales son altamente conductivos; por otra parte transmiten luz efectivamente en la región visible como si fueran aislante [8,13].

3.5.2. Celdas solares heterouniónicas.

Las celdas solares heterouniónicas con una capa conductora transparente ofrecen la posibilidad de fabricar celdas solares a bajo costo con características de rendimiento adecuadas para aplicaciones a gran escala. Las películas conductoras transparentes permiten la transmisión de la radiación solar directa a la región activa con poca o nula atenuación. Estas celdas solares tienen en consecuencia sensibilidad aumentada en la porción del espectro solar con fotones altamente energéticos. En adición, la película conductora transparente puede servir simultáneamente como un contacto con resistencia pequeña a la unión y como un recubrimiento anti reflejante de la región activa [8,13].

3.2.3. Sensores de gas.

La concentración electrónica en la banda de conducción de sensores semiconductores puede variar con la presión de forma aproximadamente lineal, mientras que las variaciones en la movilidad de portadores son en general pequeñas. Esta gran y reversible variación en conductancia con presión de gas activa es la que hace a los materiales semiconductores atractivos para la fabricación de transductores electrónicos sensores de gas. Estas propiedades semiconductoras de las películas conductoras transparentes han sido explotadas para su uso en el sensado de varios gases [8,13].

3.2.4. Recubrimientos protectores.

Es posible aplicar recubrimientos de óxidos metálicos a contenedores de vidrio inmediatamente después de su forjamiento. La aplicación subsecuente de un lubricante orgánico al contenedor enfriado y recocido dando cambios muy deseables a la superficie del vidrio, particularmente con respecto a resistencia a la abrasión y lubricidad [8,13].

3.2.5. Otras aplicaciones.

Los TCOs han sido extensivamente usados como elementos calentadores transparentes en los vidrios parabrisas de los automóviles, aviones y barcos para combatir la formación de hielo y empañamiento. Estas películas también son usadas para quitar cargas estáticas que se acumulan en las ventanas de vidrio de instrumentos. Otras aplicaciones específicas incluyen interruptores sensibles al tacto y hornos de microondas [8,13].

3.6. Problemas de sustituir películas delgadas de ITO por AZO.

Aunque la mayoría de los problemas más importantes que solían ser asociados con sustituir el ITO por AZO pueden ser resueltos en la actualidad (usando para ello el método de d.c. o r.f. magnetron sputtering), aún existe el problema de obtener películas con un espesor menor a 30 nm con una alta estabilidad [24], además de que llevar a cabo depósitos con recubrimientos tan poco gruesos y con baja resistividad supone aún un problema para ser llevado a cabo en grandes cantidades.

Otro problema se encuentra en que, pese a que las propiedades ópticas y eléctricas que actualmente se pueden alcanzar en las películas de AZO son realmente buenas, aún no alcanzan la calidad de las películas delgadas de ITO.

4. Depósito de películas delgadas de ZnO:Al por rocío pirolítico ultrasónico.

El depósito de películas de ZnO:Al por el método de rocío pirolítico ha sido ampliamente estudiado, y como antes hemos discutido, sus propiedades ópticas y eléctricas han sido ampliamente estudiadas. Por lo anterior, es importante discutir sobre la influencia de la temperatura, la concentración del dopante y los reactivos utilizados para llevar a cabo el crecimiento de la película delgada de AZO por el método de rocío pirolítico ultrasónico, haciendo principal énfasis en aquellas que fueron usadas en el presente trabajo.

4.1. Solución precursora para el depósito de ZnO:Al.

Para la preparación de la solución precursora, comúnmente se usa como solvente una mezcla de metanol anhídrico, agua desionizada (el agua debe ser desionizada para evitar que la interacción de los iones en la reacción de pirólisis pueda producir cualquier efecto no deseado en el crecimiento de las películas de AZO) y ácido acético (que evita la precipitación de hidróxido de zinc [66] y mejora la transparencia de la solución [34]) como solvente en diferentes proporciones [14,34,46,65-67], sin embargo, también es posible usar en la solución alcohol isopropílico [87], etanol [23,32] o 2-metoxietanol y monoetanolamina [70] en vez de metanol anhídrico.

El motivo de lo anterior es debido a que, como se mencionó en la sección 2.4.1, debe existir ausencia de reacciones entre los compuestos usados en la solución. Las

mezclas antes mencionadas, además de no presentar reacciones, tienen bajas temperaturas de ebullición, lo que ayuda a que la reacción de pirólisis tome lugar.

Para la formación de ZnO, es usual agregar como soluto a la solución precursora dihidrato de acetato de zinc $[Zn(CH_3CO_2)_2 + 2H_2O]$, generalmente con una molaridad de 0.2 M [14,26,34,45,47,65,67-69], sin embargo, también se ha reportado el uso de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) como soluto [36].

Enfocándonos en los casos en los que el compuesto dihidrato de acetato de zinc es usado en la producción de la solución precursora, se ha reportado que la presencia de vapor y suficiente temperatura, se lleva a cabo la siguiente reacción.



Donde CH_3COOH representa los gases indefinidos producto de la reacción de pirólisis presente en el depósito [81].

Por otra parte, diversos compuestos precursores han sido ocupados para llevar a cabo el dopamiento de ZnO con aluminio, entre ellos los más populares son, el cloruro de aluminio $[AlCl_3]$ [34,36,45,47,68,69], el nitrato de aluminio $[Al(NO_3)_3]$ [35,66,70] y el acetilacetonato de aluminio $[Al(C_5H_7O_2)_3]$ 3 at.% [14,19,46,65,67] siendo este último, el compuesto usado en el presente trabajo.

4.2. Fenómeno de dopaje de ZnO con Al durante el depósito.

La descomposición del $Al(C_5H_7O_2)_3$ en un flujo de gas a temperaturas en el rango de 257 a 300 °C, puede resultar en la formación de partículas muy finas de Al_2O_3 y temperaturas mayores que 300 °C forman otros compuestos de aluminio [71].

En el caso de depósitos llevados a cabo a una temperatura mayor a 300 °C, las gotas de la solución precursora llegarán a la superficie del sustrato, por lo que las moléculas de $Zn(CH_3CO_2)_2$ serán completamente descompuestas por la reacción pirolítica (4.4.1), que lleva a la eficaz formación de una película de ZnO.

Paralelamente a la reacción (1), las moléculas de $Al(C_5H_7O_2)_3$ serán también descompuestas completamente, lo cual, como se dijo antes, formará compuestos de aluminio, lo que produce la incorporación de una pequeña cantidad de átomos de aluminio en el crecimiento de la película de ZnO, mediante la sustitución de átomos de zinc.

Este dopamiento sustitucional se lleva a cabo debido a que, como se mencionó en la sección 3.4.4., los cationes Zn^{2+} de la estructura wurtzita son sustituidos con átomos de elementos con mayor valencia, en este caso aluminio.

Las sustituciones atómicas (Al-Zn) otorgan un electrón de valencia extra al sistema, ya que los átomos de Al poseen tres electrones de valencia y los átomos de Zn tienen sólo dos electrones de valencia, generando así un electrón libre en la banda de conducción, disminuyendo así la resistividad de la película depositada [46].

5. Grafeno.

El grafeno es un material nanométrico bidimensional, que consiste en una sola capa de átomos de carbono fuertemente cohesionados y dispuestos en una superficie uniforme. Su estructura atómica es semejante a la de un panal por su configuración atómica hexagonal. Es una de las formas alotrópicas del carbono, como lo son también el grafito y el diamante.

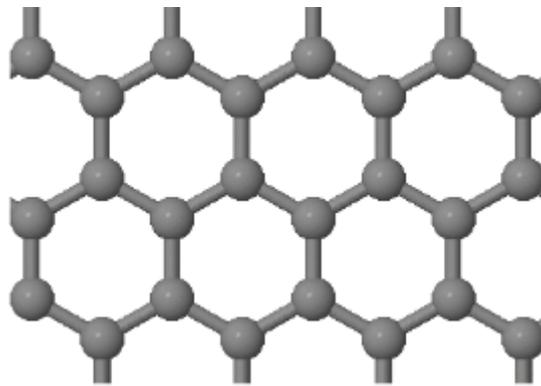


Figura 4.5.1. Esquema de configuración atómica hexagonal del grafeno

El grafeno no sólo tiene propiedades inusuales respecto a fuerza mecánica extrema, conductividad térmica, o su 2-dimensionalidad, sino que también posee características electrónicas peculiares como partículas de Dirac con dispersión lineal, brecha de energía de transporte y un coeficiente de absorción de luz simple [72].

La síntesis de grafeno puede ser llevada a cabo mediante diferentes técnicas que incluyen escisión mecánica, crecimiento epitaxial, deposición química en fase vapor (CVD), síntesis total orgánica y métodos químicos. De ellos, el crecimiento epitaxial y la técnica CVD han mostrado producir grafeno de alta calidad [73].

5.1. Algunas propiedades del grafeno.

5.1.1. Propiedades electrónicas.

En consecuencia del espesor monoatómico de la red atómica hexagonal que posee el grafeno, este tiene propiedades electrónicas únicas, encontrándose entre ellas una excepcionalmente alta movilidad de portadores de carga. No es desconocido que posee otras cuantiosas propiedades interesantes, como la presencia anómala del efecto Hall cuántico, sin embargo estas no serán discutidas en el presente trabajo.

La movilidad de portadores de carga del grafeno puede alcanzar idealmente un valor de $200,000 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ cuando el grafeno es suspendido en una superficie limpia, lo que puede ser extremadamente útil para la optoelectrónica. Sin embargo, en la experimentación, su movilidad está limitada a un rango de $2000 - 15,000 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ debido a la presencia de ondulaciones, dispersión y defectos [73].

Para una sola capa ideal de grafeno se puede alcanzar una resistencia de capa aproximada de $6 \text{ k}\Omega/\square$, sin embargo, sacrificando la transmitancia, se puede reducir a una resistencia de capa aproximada de $400 \Omega/\square$

5.1.2. Propiedades ópticas.

Se ha reportado que la transparencia de una monocapa de grafeno es aproximadamente de 97.7%, y la opacidad es linealmente proporcional al número de capas, en la que una capa equivale al 2.3% de pérdida de transparencia. Esto fue confirmado por medio de crecimiento de películas de grafeno mediante técnica CVD. Por lo anterior, el espesor de una película con n capas de grafeno ($n < 10$) puede ser determinada mediante el uso de iluminación de luz blanca. [73]

5.2. Grafeno en la actualidad y futuras proyecciones.

La investigación de grafeno ha visto un increíble desarrollo en años recientes. Muchos artículos son constantemente publicados referentes a diferentes líneas de investigación que sugieren su uso en virtualmente cada posibilidad factible [44].

Pese a lo antes dicho, el depósito actual de grafeno aún tiene diversas limitaciones, lo cual encarece su obtención. Uno de los métodos para la obtención de grafeno, es el método por el cual fue inicialmente obtenido y estudiado, es decir, la división mecánica de materiales de carbono con capas fuertemente ligadas, como el grafito, en planos atómicos individuales. Naturalmente, también es posible automatizar el proceso mediante el uso de otras técnicas, como la división ultrasónica, llevando a suspensiones estables de cristales de grafeno submicrométricas [44]. Asimismo, se lleva a cabo su depósito por diferentes métodos, como se mencionó en el inicio del capítulo. En particular, las películas de grafeno son producidas mediante la transferencia de hojas de grafeno a sustratos transparentes a través de una impresión por contacto físico y procesos químicos de división [73].

5.3. Grafeno y contactos conductores transparentes.

Pese a que el grafeno ha atraído significativamente el interés como un contacto conductor transparente debido a sus propiedades de transporte excepcionales y su alta transmitancia óptica [73], las películas de grafeno actualmente exhiben resistividades de cientos de ohm. Dichas resistividades son varios órdenes de magnitud mayores que las presentadas por el ITO, lo cual es inaceptable para

muchas aplicaciones, aun presentando ciertas ventajas sobre el ITO, como su estabilidad química, flexibilidad y la posibilidad de ser plegado [44].

Gracias a las propiedades arriba mencionadas del grafeno, este resulta ser un candidato para mejorar las capacidades eléctricas, mecánicas y térmicas de los TCOs.

Se ha reportado el estudio de una película delgada transistora de InGaZnO usando un compuesto de grafeno en forma de película delgada como electrodo de fuente/drenaje. El compuesto de grafeno mostró una reducción de resistencia de capa de 15% mientras se perdió únicamente el 1.2% de transparencia comparado con la referencia en la que el electrodo es un depósito únicamente de ITO [57].

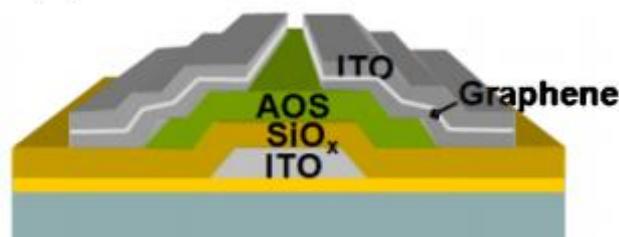


Figura 4.5.2. Esquema transversal de la película delgada transistora con electrodo de fuente/drenaje de ITO/grafeno/ITO [57].

Permiso de reproducción de imagen. Licencia: 4430421403470

Las características del dispositivo compuesto estuvieron en niveles similares a los dispositivos de referencia (con sólo ITO), que alcanzaron un pico de saturación de movilidad cercano a $30 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$, lo que indica que la integración del grafeno no degrada el rendimiento del transistor de InGaZnO [57].

6. Técnicas de caracterización de películas delgadas.

6.1. Espectroscopia UV-Vis.

La espectroscopia ultravioleta-visible tiene por base la promoción de un electrón que pasa de un estado base a un estado excitado que se presenta al absorber radiación electromagnética en un rango de 190 a 1100 nm de longitud de onda λ [14].

Por lo anterior, al hacer incidir un haz de radiación UV-Vis sobre una muestra, la intensidad del mismo al atravesar la muestra presentará una pérdida energética, es decir, pasa de una intensidad inicial previa a la incidencia I_0 a una final atenuada I . La transmitancia que una muestra presenta es la fracción de la intensidad del haz que prevaleció tras incidir en la muestra a un ángulo de incidencia de 90° . Es común el uso de una transmitancia promedio, a través de la siguiente expresión [14].

$$T\% = \left(\frac{I}{I_0}\right) 100\% \quad (4.6.1)$$

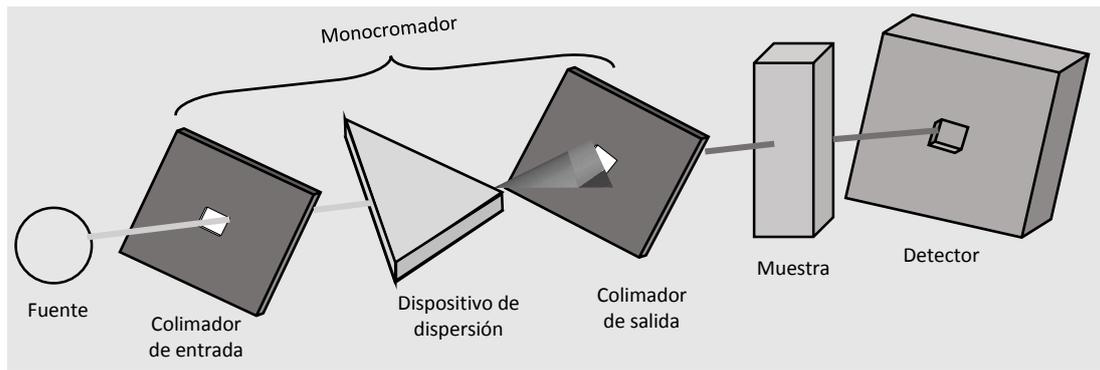


Figura 4.6.1. Diagrama general de un espectroscopio UV-Vis.

La medición del espesor de películas delgadas transparentes puede llevarse a cabo de forma rápida, precisa y no destructiva mediante dicha técnica.

A través de esta técnica también es posible conocer el espesor t de una película delgada. Esta se calcula a partir del conocimiento de las longitudes de onda en las que el espectro de transmitancia en función de la longitud de onda presenta máximos o mínimos, el índice de refracción n de la película y el ángulo de incidencia θ_0 del haz sobre la película [74], a partir de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n^2 - \text{sen}^2\theta_0)^{1/2}} \quad (4.6.2)$$

Donde λ_a y λ_b son las longitudes de onda asociadas a dos máximos o mínimos del espectro y M_{ab} es el número de franjas que separan estos máximos o mínimos, de tomarse máximos o mínimos consecutivos $M_{ab} = 1$ [74]. Además, si el ángulo de incidencia θ_0 es de 0° y tomamos dos máximos o mínimos consecutivos, la expresión para obtener el espesor t [65], se reduce a:

$$t = \frac{\lambda_a\lambda_b}{2n(\lambda_a - \lambda_b)} \quad (4.6.3)$$

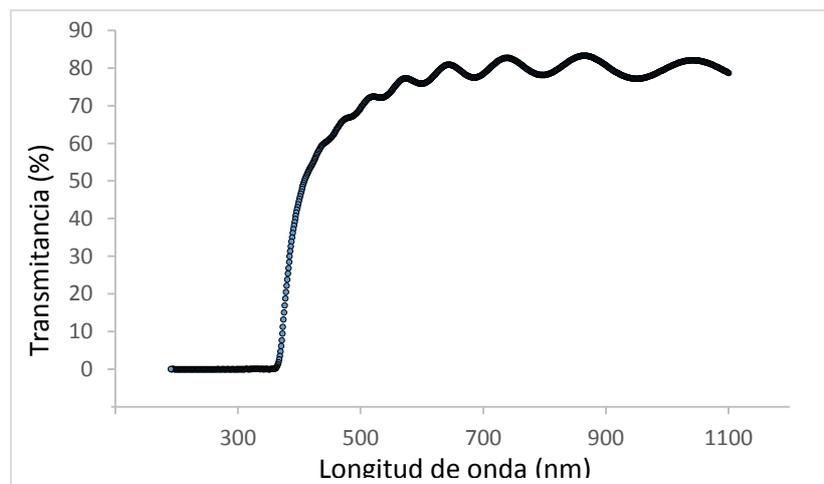


Figura 4.6.2. Ejemplo de espectro de transmitancia típico de una película delgada de AZO.

Para obtener el promedio de la transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético se promedian las transmitancias obtenidas del espectro UV-Vis con longitudes de onda de 400 a 780 nm.

6.2. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis vibracional molecular basada en la dispersión de un haz láser al interactuar con las moléculas, por lo que es posible obtener el espectro característico de una gran variedad de materiales. Gracias a su alta especificidad y a que es posible en muchos casos el análisis directo de las muestras, esta técnica resulta ideal para la identificación de materiales [75].

La espectroscopia Raman brinda un análisis complementario y apropiado de la muestra a estudiar, sin que esto implique un daño sobre la misma.

6.2.1. Efecto Raman

El efecto Raman tiene por origen la polarización electrónica de las moléculas causada por luz ultravioleta, visible, e infrarroja cercana. Si una molécula es irradiada por una luz monocromática de frecuencia ν (láser), entonces, debido a la polarización electrónica inducida en la molécula por el haz incidente, ocurre una dispersión de la luz con frecuencia ν llamada dispersión Rayleigh, así como la de frecuencia $\nu \pm \nu_i$ llamada dispersión Raman, donde ν_i representa la frecuencia vibracional de la molécula [76].

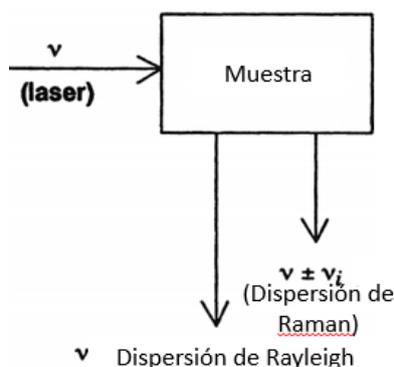


Figura 4.6.3. Mecanismo de dispersión Raman [76].

A pesar de que la dispersión de Raman es mucho más débil que la dispersión Rayleigh (por un factor de $10^{-3} - 10^{-5}$), es posible observarla mediante el uso de una fuente de excitación intensa [76]

Si en la dispersión Raman ocurre una transición vibracional desde el estado base a uno mayor, la energía del fotón dispersado es $h(\nu - \nu_1)$, a este proceso se le conoce como efecto Raman Stokes. Si por el contrario la transición es de un estado energéticamente mayor a uno menor en la que la energía del fotón dispersado es $h(\nu + \nu_1)$, ocurre el efecto Raman anti-Stokes [75].

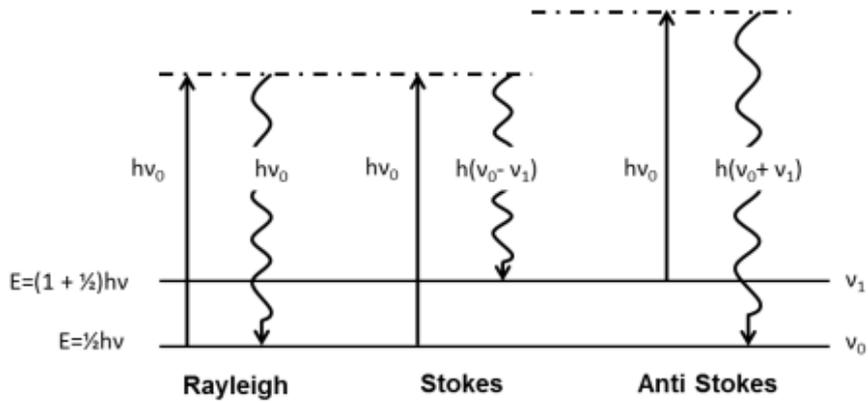


Figura 4.6.4. Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes [75].

6.2.3. Espectro Raman de grafeno.

Mediante la espectrometría Raman es posible obtener el espectro característico de un material, en particular, se han llevado a cabo estudios del grafeno a través de esta técnica, en los que se muestra que la estructura electrónica evoluciona en función del número de capas del depósito y una comparación con el grafito.

Además, se ha demostrado que es posible llevar a cabo una identificación inequívoca, con alto rendimiento y no destructiva de las capas grafeno a través de la espectroscopia Raman [77].

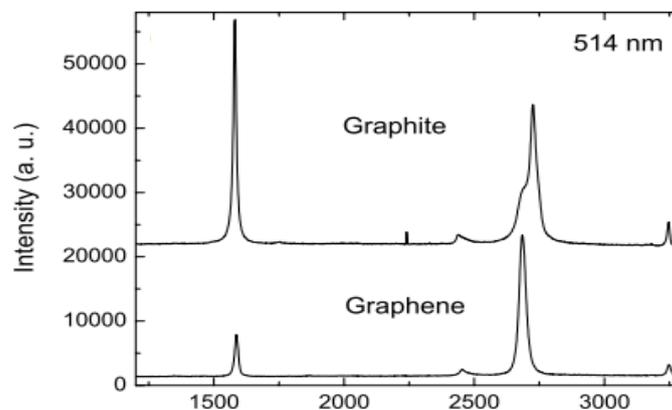


Figura 4.6.5. Comparación del espectro Raman de grafito y grafeno [77].

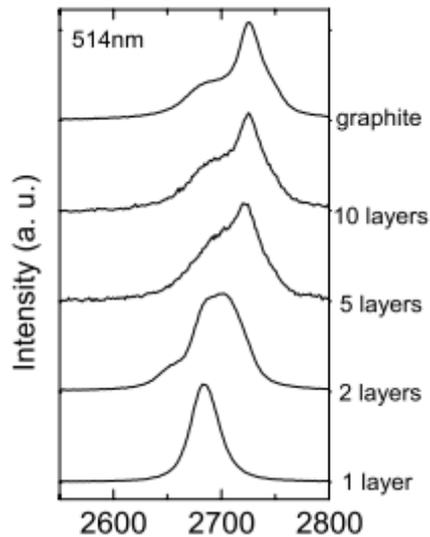


Figura 4.6.6. Evolución del espectro Raman en función del número de capas [77].

Permiso de reproducción de imagen. Licencia: RNP/18/SEP/007833

6.3. Efecto Hall y método de Van der Pauw.

El efecto Hall está basado en la perturbación del movimiento de portadores de carga en una muestra que supone la presencia de un campo magnético externo. Las cargas eléctricas sometidas a la acción simultánea de un campo magnético y un campo eléctrico experimentando una fuerza de Lorentz:

El efecto Hall es la técnica más ampliamente usada para medir las propiedades de transporte y evaluar la calidad de películas epitaxiales. Para materiales semiconductores, proporciona la concentración de portadores de carga, su tipo, y movilidad. Más específicamente, provee información de las impurezas, imperfecciones, uniformidad, etc. El coeficiente Hall y la resistividad ρ se determinan experimentalmente [78].

En el análisis llevado a cabo en el presente trabajo, se utilizan dos importantes simplificaciones [79]:

La primera es no tener en cuenta la distribución estadística de la velocidad de los portadores de carga.

La segunda es describir el efecto Hall para el caso de semiconductores extrínsecos, en los que las corrientes de arrastre de los portadores minoritarios son despreciables [79], se obtiene la constante Hall (R_H):

$$R_H = \frac{r_H}{ne} \quad (4.6.4)$$

Para semiconductores tipo n, y

$$R_H = \frac{r_H}{pe} \quad (4.6.5)$$

Para semiconductores tipo p. Con n y p las concentraciones de electrones y huecos, respectivamente y r_H el factor de dispersión dependiente del mecanismo de dispersión (generalmente $r_H = 1$)

El estudio del efecto en un semiconductor intrínseco, en la que tanto los portadores de positivos y negativos (huecos y electrones) no involucraran solo las concentraciones de huecos y electrones, sino también la movilidad de los electrones y huecos, μ_e y μ_h [80], resultando en la obtención de la constante Hall:

$$R_H = \frac{p - nb^2}{e(p + nb)^2} \quad (4.6.6)$$

Donde $b = \mu_e/\mu_h$.

Basados en el trabajo de Van der Pauw [81,82], es posible obtener las mediciones de R_H y la movilidad de carga en un material conductor, estos son comúnmente llevadas a cabo cortando la muestra en forma de una barra.

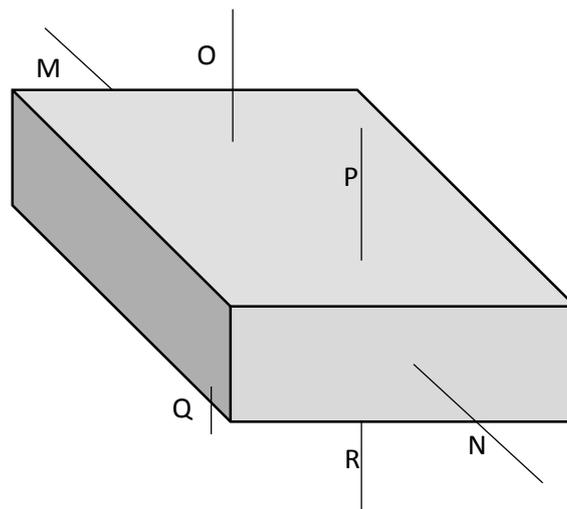


Figura 4.6.7. Forma clásica de muestras usadas para mediciones de su resistividad y coeficiente de Hall.

La barra es provista con contactos de corriente M y N y contactos de voltaje O, P, Q y R. La resistividad es encontrada de la diferencia de potencial y la distancia entre los contactos O y P, la corriente i y las dimensiones de la barra. Para determinar el coeficiente Hall, la barra se somete a un campo magnético B a apropiados ángulos de la dirección de la corriente y la línea que conecta diaméricamente los contactos opuestos O y Q. De la diferencia de potencial entonces producida entre estos contactos, el coeficiente de Hall es obtenido [81].

Sin embargo, no con todas las muestras es posible tener la forma de barra, por lo que para poder medir la resistividad y el coeficiente Hall en dichas muestras, se requiere otra configuración (método de Van der Pauw) [65].

Para llevar a cabo el método de medición del coeficiente Hall en dichos casos, es necesario satisfacer las siguientes condiciones [81]:

- 1) La muestra debe tener espesor uniforme y no tener huecos.
- 2) Los contactos deben ser suficientemente pequeños.
- 3) Los contactos deben encontrarse en la periferia de la muestra

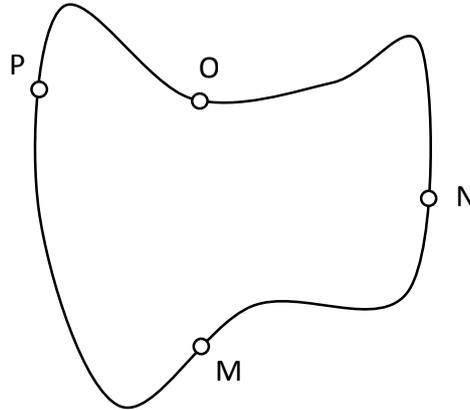


Figura 4.6.8. Muestra de forma arbitraria con cuatro contactos M, N, O y P en su periferia.

Si se toma la muestra de la figura 4.6.8., con los pequeños contactos M, N, O y P, y le aplicamos una corriente i_{MN} y la quitamos en el contacto N, se puede medir la diferencia de potencial $V_P - V_O$ [81] y definir:

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{i_{MN}} \quad (4.6.7)$$

Y análogamente, se define:

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{i_{NO}} \quad (4.6.8)$$

Estas resistencias deben satisfacer la ecuación deducida por J.L. Van der Pauw:

$$\exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{NO,PM}\right) = 1 \quad (4.6.9)$$

Donde t es el espesor de la muestra y ρ la resistividad [82]. Si el espesor de la muestra y las resistencias $R_{MN,OP}$ y $R_{NO,PM}$ son conocidas, la solución para ρ de la ecuación anterior como función de las resistencias [80], está dada por:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} f \quad (4.6.10)$$

Con f es una función de la razón $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$ [81], cuya forma aproximada es:

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{MN,OP} - R_{NO,PM}}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}\right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{MN,OP} - R_{NO,PM}}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}\right)^4 \left\{ \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right\} \quad (4.6.11)$$

La movilidad de los portadores de carga puede ser calculada a través de la medición del cambio de la resistencia $R_{NP,MO}$, en particular cuando un campo magnético B es aplicado de forma perpendicular a la muestra [65] a través de la ecuación:

$$\mu = \frac{t}{B} \frac{\Delta R_{NP,MO}}{\rho} \quad (4.6.12)$$

6.4. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más importantes y ampliamente usadas para el estudio de materiales cristalinos, es decir, en los que los átomos de la muestra se encuentran ordenados periódicamente, formando una red [14], logrando con ello identificar los arreglos estructurales de átomos o moléculas o bien, si la cristalinidad del material es desconocida, obtener información de la misma [83].

Cuando un haz de rayos X choca con material cristalino con un ángulo de incidencia θ , una fracción del haz es dispersada por la capa ordenada de átomos en la superficie, la porción no reflejada penetra a una segunda capa de átomos, donde ocurre el mismo fenómeno, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de tales dispersiones, producidas por las capas del cristal con separaciones regulares, forma el llamado patrón de difracción.

Para que un patrón de difracción se forme cuando un haz de rayos X choca con la superficie del cristal, se deben cumplir los siguientes requisitos [14]:

- i) La separación entre las capas de átomos debe ser del mismo orden que la longitud de onda del haz incidente.
- ii) Los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de manera periódica.

Para que las funciones de onda de los haces reflejados interfieran constructivamente entre ellos, estos deben satisfacer la ley de Bragg.

6.4.1. Difractómetro de rayos X.

El principio de funcionamiento del difractómetro de rayos X consiste en tres procesos: la producción de rayos X, la incidencia del haz con cierto ángulo en la muestra y la detección de puntos de intensidad del patrón de difracción (cumpliendo la ley de Bragg) [83]

Los rayos X se producen generalmente en tubos de rayos X o por radiación sincrotrónica. Los equipos convencionales utilizan tubos de rayos X. En ellos, los rayos X son generados cuando un haz de electrones, acelerado a través de una diferencia de potencial, bombardea el blanco. Cuando los electrones chocan con los átomos del blanco, se emite un espectro continuo de rayos X. Los electrones de alta energía también expulsan electrones de las capas internas de los átomos a través

del proceso de ionización. Cuando un electrón libre llena la capa se emite un fotón de rayos X con la energía característica del material que forma el blanco. El blanco más común es el de cobre, cuya emisión está formada por un doblete (K_α y K_β) [85] y una emisión de onda de 0.1540 nm [83].

Posteriormente se mide la intensidad de los rayos X difractados por la muestra por medio de un detector (D). Con ayuda de la ley de Bragg es posible conocer la estructura del material.

De las mediciones de la intensidad es posible obtener un difractograma en la que se muestra la intensidad en función del ángulo medido en escala 2θ , cuyos máximos corresponden a los planos que producen interferencia constructiva (que cumplen la ley de Bragg), a estos planos se les asocian índices llamados índices de Miller [65].

6.4.2. Geometría de incidencia rasante.

Esta configuración tiene ciertas peculiaridades que la hacen especialmente adecuada para películas delgadas policristalinas. Consiste en incidir el haz de rayos X sobre la lámina con un ángulo θ_i muy pequeño que se mantiene fijo mientras el detector barre en ángulos θ_s el haz difractado. En este caso, la dirección del momento transferido y su módulo cambian a la vez cuando θ_s varía [12].

La configuración de incidencia rasante presenta dos ventajas. La primera es el aumento de la señal detectada puesto que, debido al bajo ángulo de incidencia, el volumen de la lámina que contribuye a la difracción es mayor. La otra ventaja es la disminución de la contribución del sustrato a la señal detectada cuando este es policristalino o amorfo porque el haz incidente ha sido absorbido ya considerablemente por la película.

En el caso de sustratos monocristalinos, la probabilidad de que el momento transferido \mathbf{K} coincida simultáneamente en dirección y amplitud con algún vector de la red recíproca es prácticamente nula por lo que, en general, no se detectan picos de difracción asociados a estos sustratos [12].

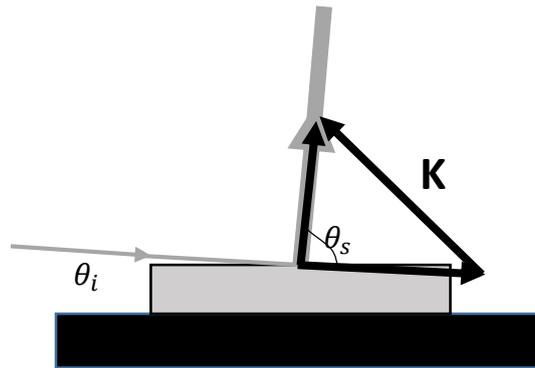


Figura 4.6.9. Configuración de incidencia rasante donde la dirección de K cambia a medida que se mueve el detector.

6.5. Microscopía electrónica de barrido.

En analogía con un microscopio óptico, el microscopio electrónico de barrido (SEM) se utiliza para estudiar la superficie de los sólidos, pero con una resolución mucho mayor que el primero. Este se basa en el barrido de la superficie de la muestra por medio de un haz de electrones de sección transversal pequeña y alta energía, generando así una imagen punto a punto de ella.

Cuando el haz de electrones incide en la muestra, son producidas señales diversas que nos permiten llevar a cabo su estudio y caracterización. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos [86].

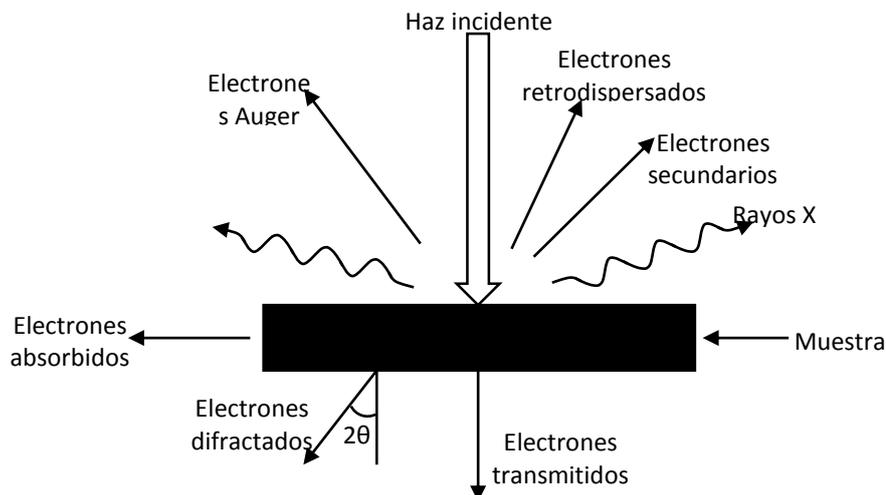


Figura 4.6.10. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra [86].

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información para la microscopía

electrónica de barrido. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico de ella a través de la espectroscopia de energía dispersiva de éstos (EDS).

Las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no son confinadas a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de esta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material antes de perder completamente su energía [86].

Los electrones secundarios son aquellos que emergen del material con una energía inferior a 50 eV tras tener (en su mayoría) choques inelásticos con los átomos del material, estos proporcionan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Los electrones retrodispersados en cambio, son aquellos que emergen de la muestra con una energía mayor a 50 eV después de haber interactuado con ella, en su mayoría mediante colisiones elásticas. La señal proveniente de estos electrones otorga una imagen cualitativa de zonas en la muestra con diferente número atómico medio. A mayor número atómico mayor intensidad, debido a que el peso del núcleo impide que el haz sea transmitido. Por ello, los electrones retrodispersados permiten la distinción de fases de un material con diferentes composiciones químicas [83].

V. Metodología experimental.

1. Preparación de sustratos de vidrio (SiO_2).

Previo a dar inicio al proceso de depósito de películas delgadas por rocío pirolítico ultrasónico, es necesario llevar a cabo el corte y limpieza de los sustratos que serán usados para realizar los depósitos, para evitar que cualquier contaminación en la superficie del sustrato, como grasa y suciedad, interfiera con el proceso.

Para llevar a cabo el corte de sustratos, de tal forma que estos midan 1.25 cm x 1.25 cm aproximadamente, se corta un portaobjetos corning marca Pyrex de vidrio sódico-calcico de dimensiones 25 cm x 75 cm como se muestra en la figura 5.1.1., se utiliza un lápiz de 'punta de diamante' (marca Karlen, modelo STAR No.0803).

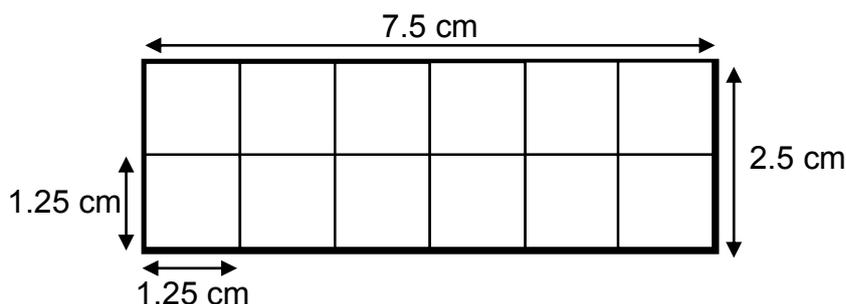


Figura 5.1.1. Ilustración de corte de sustrato de vidrio.

Para conseguir llevar a cabo un corte adecuado, el portaobjetos se debe fijar sobre una superficie y con ayuda de una regla se lleva a cabo una fina línea marcada presionando el lápiz de punta diamante firmemente a lo largo de toda la superficie a cortar, siendo necesario pasar el lápiz en varias ocasiones sobre el mismo sitio para asegurar que quede bien marcada la línea. Una vez hecho lo anterior se presiona ligeramente el portaobjetos de modo que este se quiebre siguiendo la línea marcada.



Figura 5.1.2. Lápiz de 'punta de diamante' usado para llevar a cabo los cortes.

Una vez teniendo cortados los sustratos, se lleva a cabo su limpieza a través de la técnica que se describe a continuación.

1. Se enjuagan los sustratos con agua destilada para remover cualquier residuo visible que puedan tener.
2. Se someten a un baño ultrasónico con tricloroetileno (Sigma-Aldrich 99.5%) por 5 minutos para quitar cualquier tipo de grasa del sustrato. Una vez concluido el proceso se deben depositar los residuos en la botella específica para tricloroetileno usado.
3. Se les aplica un baño ultrasónico con alcohol metílico por 5 minutos con el fin de quitar los residuos del tricloroetileno de la superficie del sustrato. Los residuos de metanol se deben depositar en una botella de metanol usado.

4. Se lleva a cabo un baño ultrasónico de los sustratos con acetona por 5 minutos para eliminar las partículas orgánicas que pueda tener el sustrato y depositar los residuos en la botella de material usado.
5. Se efectúa un baño ultrasónico de los sustratos con metanol por 5 minutos para eliminar los residuos de acetona, pues esta al secarse rápidamente puede dejar imperfecciones sobre la superficie.
6. Se sumergen los sustratos limpios en metanol y se tapa el vaso de precipitados para evitar que estos se contaminen.
7. Como último paso los sustratos son secados con chorros de alta presión de nitrógeno (N₂) o se calientan para producir la evaporación del metanol presente en su superficie.

2. Preparación de solución precursora.

Como se mencionó anteriormente, para llevar a cabo el depósito de AZO por medio de la técnica de rocío pirolítico es necesario usar una solución precursora. Con dicho fin, se utilizó:

- Acetato de zinc dihidratado (C₄H₆O₄Zn+2H₂O). Peso molecular: 219.51 g/mol.
- Acetil acetato de aluminio (C₁₅H₂₁AlO₆). Peso molecular: 324.31 g/mol.

Ambos compuestos con una molaridad 0.2 M disueltos en una solución de metanol, agua desionizada y ácido acético. Para conseguir esto, es necesario utilizar la siguiente fórmula:

$$\text{masa} = (\text{peso molecular})(\text{volumen})(\text{molaridad}) \quad (5.2.1)$$

Por lo que para obtener 100 ml de solución precursora se realizan los siguientes cálculos:

Para el dihidrato de acetato de zinc:

$$\left(0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (0.1\text{L}) \left(219.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\right) = 4.390 \text{ g Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$$

Para el acetil acetato de aluminio:

$$(0.03) \left(0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (0.1\text{L}) \left(324.31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\right) = 0.195 \text{ g Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$$

Donde el término 0.03 fue agregado debido a que, como se discutió en el marco teórico, el dopaje se lleva a cabo con un 3 at.%. Estos compuestos se diluyen en 100 mL de la solución antes mencionada, con las siguientes cantidades de solutos y solventes:

$$(87/100)(100 \text{ mL}) = 87 \text{ mL metanol}$$

$$(10/100)(100 \text{ mL}) = 10 \text{ mL agua desionizada}$$

$$(3/100)(100 \text{ mL}) = 3 \text{ mL ácido acético}$$

Es conveniente mantener la solución agitada mientras se van agregando los componentes en el siguiente orden.

1. Acetato de zinc dihidratado.
2. Dihidrato de acetato de zinc.

3. Metanol (iniciando entonces la agitación).
4. Agua desionizada.
5. Ácido acético

Finalmente, se debe agitar durante al menos 8 minutos más a temperatura ambiente para terminar de disolver correctamente la solución.



Figura 5.2.1. Solución precursora en agitación.

3. Descripción del sistema de rocío pirolítico ultrasónico usado.

Las películas delgadas de AZO son depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico a presión atmosférica, usando un sistema pirolítico diseñado y construido en el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM).

La figura 5.3.1. muestra un diagrama del sistema utilizado. A continuación se describen los elementos que lo conforman, con base en la numeración presente en el diagrama.

1. Atomizador ultrasónico (humidificador) SunShine modelo ELEHUM001E. Como se ilustra, cuenta con una perilla para seleccionar la intensidad acústica que genera el geiser descrito en la sección 2.2.1. del marco teórico. Es necesario colocar agua en su interior para que este lleve a cabo su función.
2. Cilindro de pulverización de cuarzo diseñado especialmente para llevar a cabo la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
3. Membrana plástica fijada mediante ligas que permite que el geiser creado por el atomizador ultrasónico pueda llevar a cabo la pulverización de la solución precursora, mientras esta permanece dentro del cilindro de pulverización.
4. Solución precursora colocada al interior del cilindro de pulverización.
5. Conducto del cilindro de pulverización por el cual el gas de arrastre es introducido (a través de una manguera proveniente del controlador de flujo de gas de arrastre).
6. Tapón colocado en el conducto de introducción de solución precursora del cilindro de pulverización para evitar que ésta, ya atomizada, escape del sistema.
7. Pinzas universales que sujetan al cilindro de pulverización en su lugar. Como se ilustra, este debe estar ligeramente inclinado para evitar que el geiser produzca que la solución precursora en fase líquida quede atorada en el tubo de transporte.
8. Tubo de transporte. A través de este, el gas de arrastre transporta la solución precursora atomizada hacia la campana de depósito.

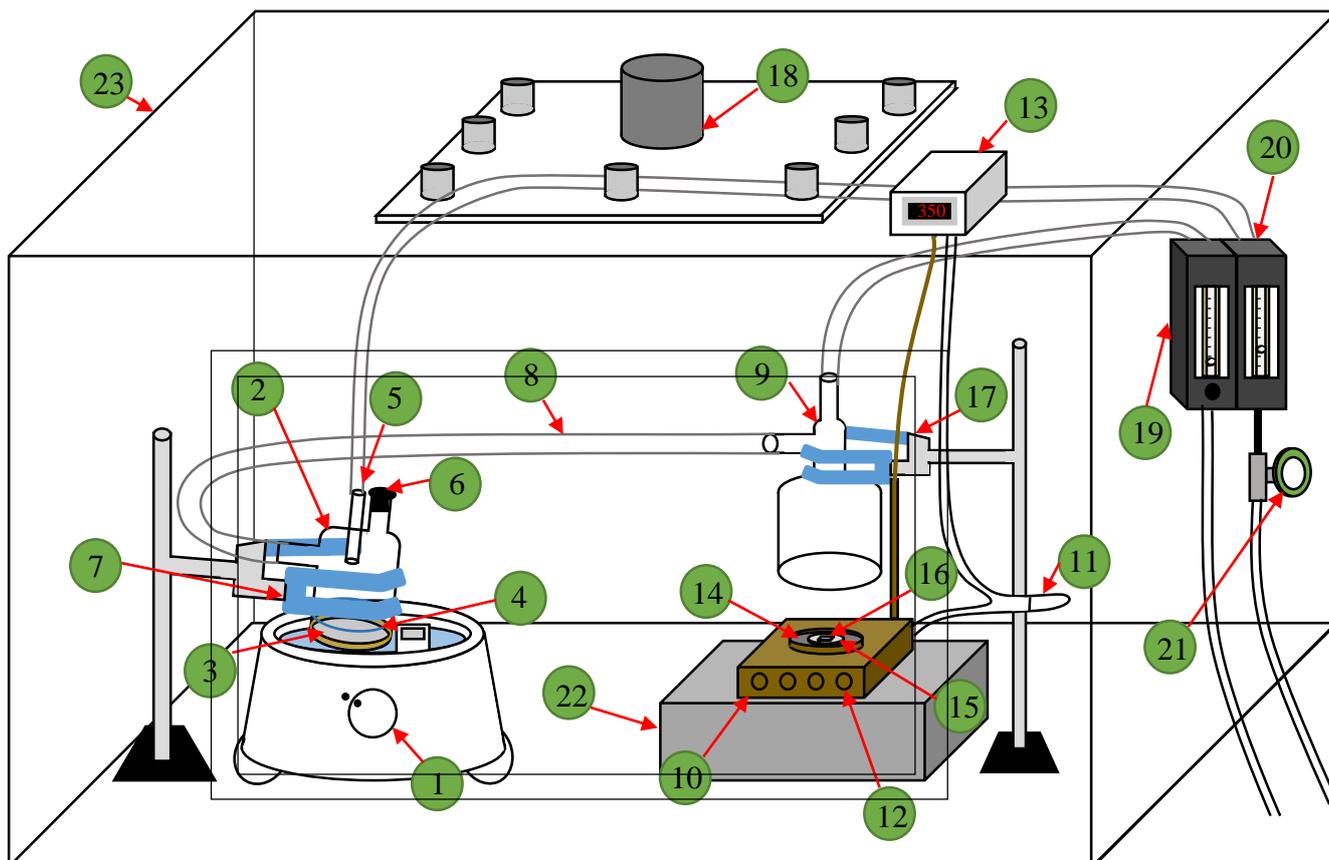


Figura 5.3.1. Diagrama de sistema de rocío pirolítico diseñado y construido en el IFUNAM utilizado para el depósito de contactos conductores transparentes.

9. Campana de depósito de cuarzo diseñada especialmente para el sistema. Cuenta con un conducto que lo comunica mediante el tubo de transporte con el cilindro de pulverización. Por el conducto superior, el gas director es introducido (proveniente del controlador de flujo de gas director). Cuando todo está listo para llevar a cabo el depósito, la boca de la campana debe colocarse de forma que todo el perímetro de esta entre en contacto con la mufla.

10. Mufla usada para calentar el sustrato.

11. Termopar usado para medir la temperatura que tiene la mufla.

12. Resistencias usadas para calentar la mufla.

13. Controlador de temperatura de la mufla.

14. Baño de estaño, usado para transmitir calor a la placa térmica.

15. Placa térmica (con alta conductividad térmica) de nitruro de aluminio, usada para conducir el calor generado por la mufla al sustrato.

16. Sustrato sobre el que se llevará a cabo el depósito.

17. Pinzas universales que sujetan a la campana de depósito en su lugar, cuando esta se coloca en posición para llevar a cabo los depósitos, se deja que ejerza presión con su peso sobre la campana a fin de que la boca de esta alcance la posición necesaria para el depósito.

18. Extractor usado para evacuar cualquier gas residuo del proceso de depósito. También permite que el sistema de rocío pirolítico selle su entrada.
19. Flujómetro Cole-Parmer de aluminio de 65 mm con válvula modelo PMR1-010273 (EW-03216-15) usado para regular el flujo de gas director.
20. Flujómetro Cole-Parmer de aluminio de 65 mm sin válvula modelo PMR1-010404 (EW-03266-34) usado para regular el flujo de gas de arrastre.
21. Válvula de control de flujo de gas de arrastre.
22. Base de arcilla y cemento usada para aislar el calor de la mufla de otros componentes del sistema.
23. Cámara tetragonal de acrílico transparente que aísla el sistema. Esta cuenta con una puerta para acceder a los demás componentes.

En la figura 5.3.2. se muestra una foto del sistema en la que es posible apreciar sus componentes en posición para llevar a cabo el depósito.

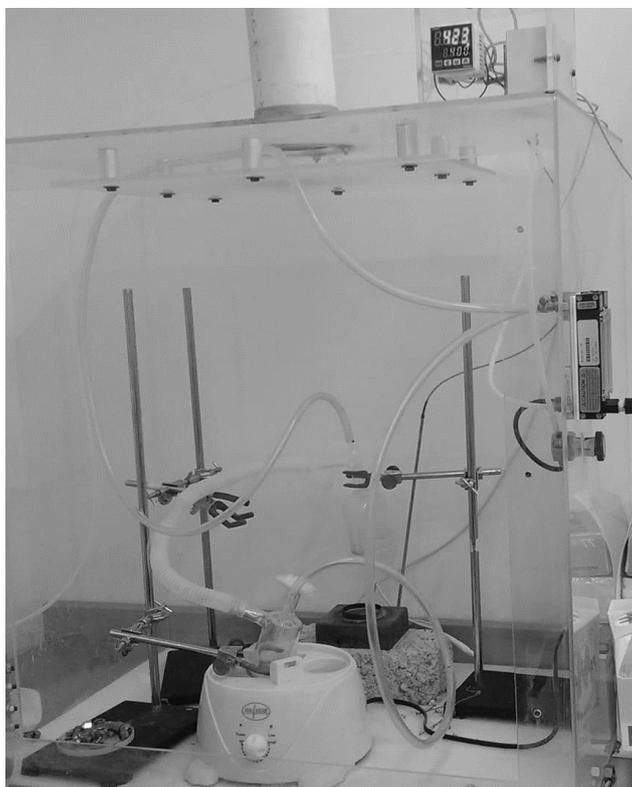


Figura 5.3.2. Sistema de rocío pirolítico diseñado y construido en el IFUNAM en posición previa al proceso de depósito.

4. Depósito de contactos conductores transparentes de ZnO:Al.

4.1. Descripción general de proceso de depósito.

Una vez teniendo los sustratos de vidrio listos y la solución precursora correctamente preparada, es posible proceder con el proceso de depósito. Para ello es necesario llevar a cabo el siguiente procedimiento, usando bata, lentes protectores, guantes de látex y cubre bocas.

Primero es necesario colocar la campana de depósito en su posición previa al proceso de depósito con ayuda de las pinzas universales ya que en esta posición es posible colocar posteriormente el sustrato en su posición. Asimismo, ayuda a prevenir que esta se vea dañada, pues al ser posteriormente colocada en contacto con la mufla caliente, esta debe calentarse previamente para evitar que un choque térmico la quiebre, por esta misma razón se debe evitar tocarla directamente con la mano incluso antes de iniciar la preparación, pues es posible que la grasa humana provoque también que el aumento de temperatura la quiebre.

Posteriormente se coloca la placa térmica sobre el baño de estaño (que se encuentra inicialmente en fase sólida) y es necesario asegurarse que las resistencias de la mufla se encuentren en su posición, pues de no ser así es posible que dejen de funcionar correctamente y provocando que la temperatura sea poco controlable.

Después, se inicia el proceso de calentamiento de la mufla, para ello es necesario aumentar su temperatura en pasos de 100 °C hasta alcanzar la temperatura deseada para llevar a cabo el depósito. Es importante encender entonces el extractor, pues también ayuda a disipar el calor producido por la mufla dentro de la cámara.

Mientras la mufla se calienta, la membrana plástica debe ser colocada en el cilindro de pulverización, teniendo cuidado de dejarla suficientemente tensa para evitar que intervenga en la resonancia que el geiser debe hacer sobre la solución precursora y evitar la existencia de fugas. Para ello se ocupan 4 ligas, colocadas separadamente y teniendo cuidado de no lastimar la membrana y de no provocar daños en el cilindro de pulverización. En la figura 5.4.1. se ilustra la membrana sujeta al cilindro de pulverización. Una vez logrado esto, se corta la parte sobrante de la misma para que no estorbe más tarde.



Figura 5.4.1. Membrana correctamente sujeta al cilindro de pulverización.

Seguidamente se debe colocar el cilindro de pulverización en posición para llevar a cabo el proceso de depósito, inclinándolo ligeramente como fue antes mencionado y se deben hacer las conexiones de los tubos que conducen los gases de transporte

(de arrastre y director), así como el tubo de transporte como en la figura 5.3.1. de la sección 3 del presente capítulo.

Por otra parte, se debe colocar 270 mL de agua en el atomizador ultrasónico para que este pueda generar el geiser.

Una vez alcanzada la temperatura deseada y llevado a cabo lo anterior, se debe colocar 20 mL de solución precursora a través del conducto de introducción de solución precursora del cilindro de pulverización, colocando posteriormente el tapón del conducto. A su vez, se debe colocar un sustrato cerca de la mufla (dentro de un vaso de precipitado) con el fin de subir su temperatura, evitando así cambios térmicos bruscos que puedan romper el sustrato.

Cuando todo lo anterior se encuentra listo, el sustrato se coloca sobre la placa térmica y se sitúa la campana en su posición de depósito, es decir, sobre la mufla, de tal forma que el flujo de solución precursora pulverizada arrastrada sea constante.

Posteriormente es necesario abrir la válvula de control de circulación del tanque de N₂ de ultra alta pureza (INFRA), gas que usado como gas de transporte (tanto gas de arrastre como director) para posteriormente fijar los flujómetros en los flujos de gas deseados para llevar a cabo el depósito. Una vez hecho esto, se prende el atomizador ultrasónico, dando así inicio el proceso de depósito, siendo necesario tomar el tiempo que lleva gestándose con el uso de un cronómetro, de forma tal que también se tenga control de este parámetro. La figura 5.4.2. ilustra el sistema durante el depósito.

Una vez terminado el depósito, es necesario cerrar el paso de N₂ y apagar el atomizador ultrasónico, levantando posteriormente la campana, siendo así posible extraer la película delgada.

De necesitar llevar a cabo más depósitos, se colocan otros 20 mL de solución precursora y se repite el proceso. Si por el contrario se ha concluido el último depósito del día, se debe cerrar completamente el gas de N₂ de ultra alta pureza, dejando fluir el gas que se haya quedado en las tuberías fuera del tanque. Una vez hecho esto, las válvulas de control de paso de gas deben cerrarse.

Más tarde, se debe retirar la campana de depósito, el cilindro de pulverización y el tubo de transporte, para ser lavados. Mientras tanto, el controlador de temperatura debe ser fijado a temperatura ambiente, de forma tal que la mufla se enfríe. De igual manera, el agua colocada en el atomizador ultrasónico debe ser removida, evitando que el equipo pueda deteriorarse con facilidad.

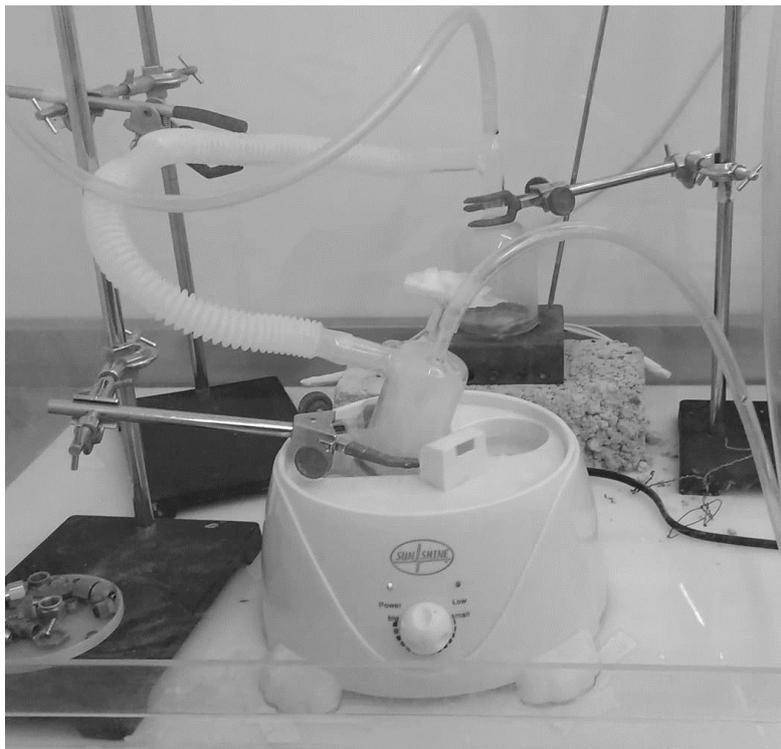


Figura 5.4.2. Sistema de rocío pirolítico construido en el IFUNAM mientras se lleva a cabo un depósito.

Tras cada depósito se realizó la medición de su resistencia a dos puntas con el uso de un multímetro Fluke 77 Series, con el fin de evaluar de forma cualitativa la calidad del depósito.

Finalmente, la solución precursora sobrante debe colocarse en un recipiente especial para los residuos de esta.

4.2. Parámetros de depósito.

Es importante mencionar que los parámetros de depósito utilizados para crecer películas de AZO sobre sustratos de vidrio sirvieron de fundamento para llevar a cabo los depósitos sobre sustratos de cuarzo con un depósito previo de grafeno en su superficie, pues una vez que se obtuvo reproducibilidad sobre los de vidrio, se realizó el proceso de depósito sobre los de cuarzo.

4.2.1. Temperatura de sustrato.

Antes de realizar crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se debe conocer la temperatura de descomposición de los polvos de compuestos que conforman la solución precursora [14], en particular para este trabajo, las de los compuestos $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, con el fin de conocer un rango de temperaturas para el cual es viable llevar a cabo el crecimiento de películas delgadas.

La técnica de análisis termogravimétrico permite obtener el porcentaje de pérdida de peso que un compuesto tiene en función de la temperatura a la que se ve sometido, con lo que es posible conocer su temperatura de descomposición en una atmósfera determinada.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de una gráfica conocida como curva termogravimétrica, en la que se presenta el peso (en valor absoluto o en porcentaje) en el eje de las ordenadas en función de la temperatura, presente en el eje de las abscisas.

A continuación se presentan las curvas termogravimétricas (porcentaje de peso inicial en función de la temperatura en °C) de los compuestos $Zn(CH_3CO_2)_2$ y $Al(C_5H_7O_2)_3$ en una atmósfera de nitrógeno, presión atmosférica y velocidad de calentamiento de 5 °C/min reportadas en la literatura [46].

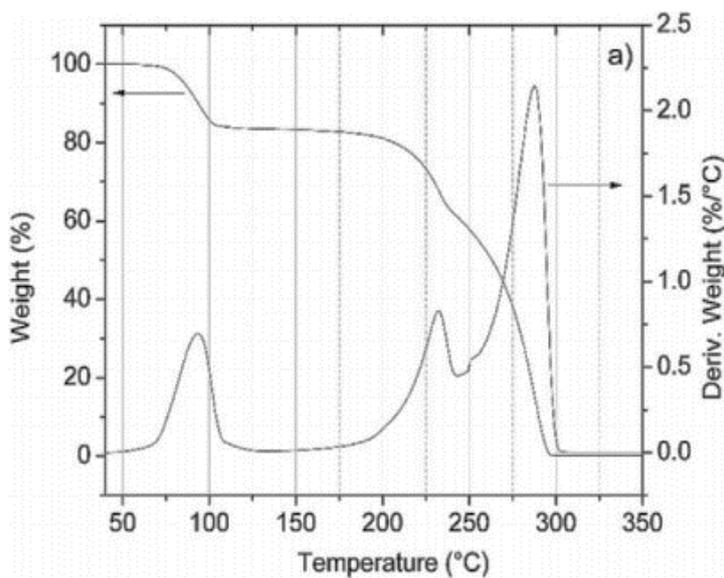


Figura 5.4.3. Curva termogravimétrica de $Zn(CH_3CO_2)_2$ en una atmósfera de nitrógeno [46].

En la curva termogravimétrica presentada en la figura 5.4.3. se puede observar que se produce una pérdida total de masa a 300 °C aproximadamente, lo cual indica una descomposición térmica del dihidrato de acetato de zinc. Por otra parte, la curva presentada en la figura 5.4.4. se exhibe que la descomposición del acetilacetato de aluminio inicia al sujetarse a una temperatura cercana a los 150 °C y es completada a una temperatura aproximada a los 210 °C.

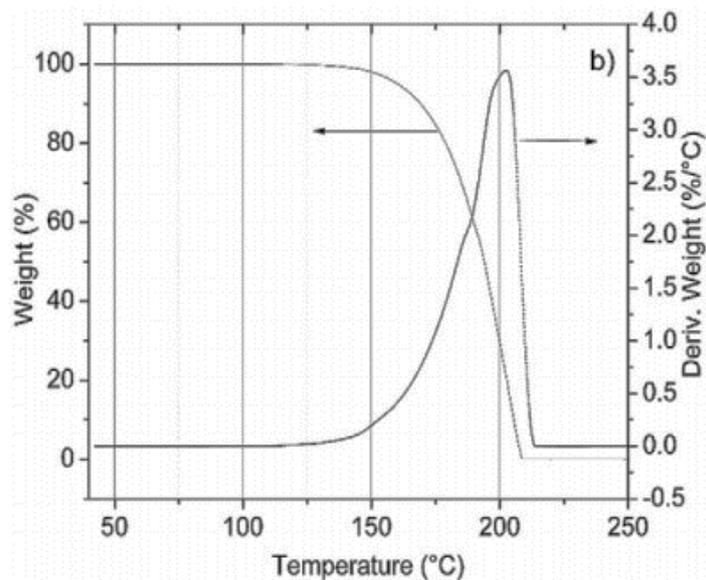


Figura 5.4.4. Curva termogravimétrica de $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ en una atmósfera de nitrógeno [46].

Permiso de reproducción de imagen. Licencia:4430430396162

Por lo anterior, podemos definir una temperatura de sustrato, para llevar a cabo los depósitos de AZO por el método de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, en un rango entre 300 °C y 450 °C, pues los sustratos de vidrio se deforman a temperaturas mayores a 500 °C [14].

Con base a lo previamente explicado, se realizaron los depósitos dentro de este rango de temperaturas, encontrando que los depósitos con las mejores características fueron obtenidos a una temperatura de sustrato de 350 ± 10 °C y 400 ± 10 °C, por lo que todos los depósitos posteriores se realizaron a tales temperaturas.

4.2.2. Flujo de gases de transporte.

Para obtener crecimientos con buenas características, primero se buscó empíricamente los flujos ideales para llevar a cabo los depósitos, siendo determinadas las mediciones con la escala de lectura de los flujómetros.

Para el gas de arrastre, se encontró que el mejor flujo se encuentra cuando el flujómetro marca 3 en su escala de lectura. Para encontrar la equivalencia a mL/min para el nitrógeno, fue necesario buscar la información de calibración en la página de Cole-Parmer, sin embargo sólo se proporcionan los flujos asociados a las marcas de la escala de lectura múltiplos de 5, por lo que para encontrar el flujo asociado a la lectura dada, se tuvo que ajustar una curva a la gráfica de datos dados, como se muestra en la figura 5.4.5.

Con lo que fue posible determinar que el flujo de gas de arrastre usado para llevar a cabo los depósitos fue de aproximadamente 3431 mL/min.

Para el caso del gas director, se determinó que el flujo idóneo se obtiene cuando el flujómetro de dicho gas se encuentra sobre la marca de 20 en la escala de lectura. Para encontrar la equivalencia fue imposible utilizar la información proveída por Cole-Parmer, pues no fue proporcionada la información de calibración para el nitrógeno, aun siendo solicitada. Por ello, se decidió relacionar la información obtenida de las tablas de calibración de ambos flujómetros cuando se hace pasar aire a través de ellos y la tabla de calibración del nitrógeno para el flujómetro del gas de arrastre, es decir, se utilizó la siguiente relación:

$$F_{director_{N_2}} = \left(\frac{F_{director_{Aire}}}{F_{arrastra_{Aire}}} \right) (F_{arrastra_{N_2}}) \quad (5.4.1)$$

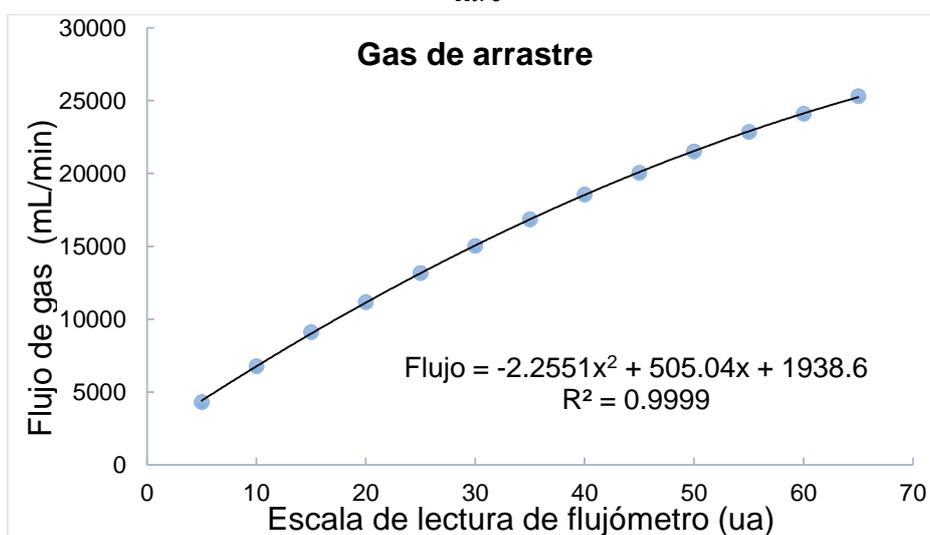


Figura 5.4.5. Ajuste de curva de gráfica flujo de gas en función de escala de lectura. Fue de dicha manera que se pudo determinar que el flujo de gas director utilizado para el crecimiento de las películas fue aproximadamente de 288 mL/min, lo cual resulta congruente siendo comparado con el flujo para los casos de hidrógeno (que tiene asociado un flujo de 618 mL/min para la medición de 20 al tratarse de átomos de menor tamaño) y argón (que se le asocia un flujo de 200mL/min para la misma medición al ser átomos de mayor tamaño).

4.2.3. Tiempo de depósito.

Inicialmente se realizaron crecimientos con diferentes tiempos de depósito con el fin de analizar su influencia en el depósito. Al notar una mejora en las propiedades ópto-eléctricas de las películas crecidas con un tiempo de depósito de 12 y 13 minutos con respecto a las crecidas a tiempos menores o mayores, se fijó tal duración para los depósitos restantes.

4.3. Otros factores que deben ser tomados en consideración.

4.3.1. Posición del sustrato sobre placa térmica.

Debido a que el flujo acarreador de la solución precursora pulverizada no es uniforme sobre toda la superficie de la placa térmica, la posición del sustrato sobre esta influye en gran medida en la calidad del depósito.

Los flujos de gases de transporte llevan a la solución precursora pulverizada más cerca del lado opuesto al conducto donde se conecta el tubo de transporte, por lo que es necesario colocar el sustrato en dicha posición, como se ilustra en la figura 5.4.6.

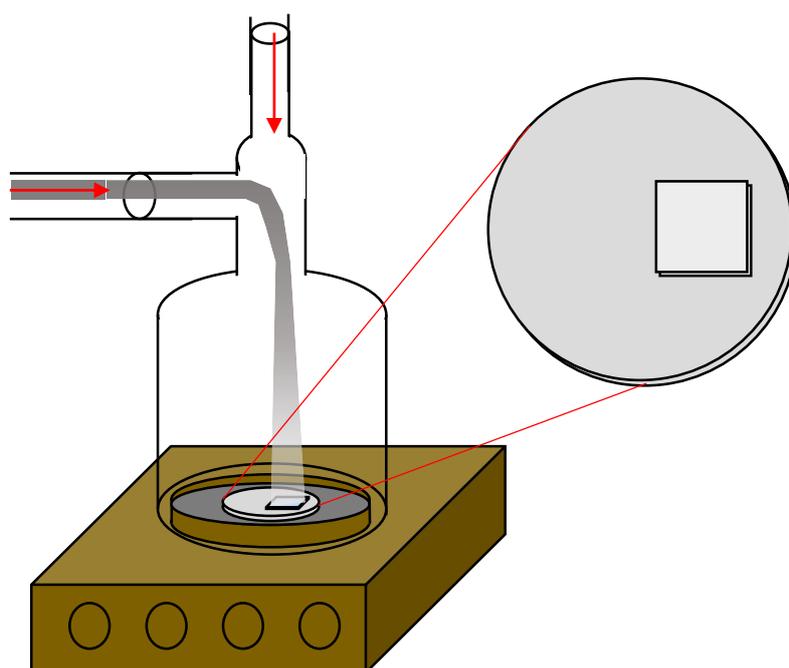


Figura 5.4.6. Posicionamiento de sustrato sobre placa térmica.

Aun colocando el sustrato en tal posición, el flujo no es completamente estable, por lo que únicamente se conseguirá que la mayor parte de este caiga sobre el sustrato, llevando a cabo la reacción de pirólisis.

El posicionamiento antes descrito fue obtenido empíricamente al llevar a cabo varias pruebas de depósito de AZO, siendo posteriormente evaluada su resistencia a dos puntas como primer factor de comparación de calidad entre crecimientos, para su posterior caracterización a través de las técnicas descritas en el marco teórico.

4.3.2. Cantidad de agua colocada en el atomizador ultrasónico.

Como se mencionó en la sección 4.1. del presente capítulo, para el crecimiento de películas delgadas fueron colocados 270 ± 5 mL de agua en el atomizador ultrasónico, para asegurar que la energía del geiser que este produce sea transferida a la solución precursora, pulverizándola así, sin embargo, variar la cantidad de agua afecta la

calidad de los depósitos, pues produce variación en la tasa de atomización de la solución.

El volumen antes mencionado de agua fue encontrado el mejor para nuestro sistema al notar una mejor y estable velocidad de pulverización de la solución.

4.3.3. Cantidad de solución precursora inicial dentro del cilindro de pulverización.

Este factor es de gran importancia, ya que la cantidad de solución precursora que se encuentra inicialmente dentro del cilindro de pulverización determina el tiempo que esta puede ser atomizada.

Conforme se lleva a cabo el depósito, el cilindro de pulverización puede comenzar a quedarse sin solución pasado determinado tiempo de depósito, si esta es inicialmente poca, por lo que la tasa de solución pulverizada siendo arrastrada hacia la campana de depósito podría disminuir gradualmente, llegando incluso a provocar que el depósito termine prematuramente.

Es por lo anterior que es necesario garantizar que el cilindro nunca quede sin solución precursora en su interior mientras se lleva a cabo el depósito. Por otra parte, si existe un excedente en su cantidad inicial, no será posible que el atomizador lleve a cabo correctamente su pulverización

Lo anterior conlleva a la necesidad de tener un equilibrio de volumen inicial de solución precursora, de tal forma que la tasa de pulverización no disminuya dentro del tiempo de depósito ni se presente la incapacidad del atomizador de llevarla a cabo.

Este equilibrio se logra colocando 20 mL de solución dentro del cilindro al inicio de cada depósito, dejando la restante tras el depósito dentro de este para su uso en el siguiente crecimiento.

Durante el presente trabajo se llevaron a cabo más de 200 depósitos de ZnO:Al sobre vidrio para obtener los parámetros con los que se obtienen las propiedades opto-eléctricas deseadas para un contacto conductor transparente.

5. Caracterización de contactos conductores transparentes de ZnO:Al.

Una vez llevado a cabo el depósito de las películas delgadas de ZnO:Al, se procedió a llevar a cabo su caracterización por medio de las técnicas descritas en la sección 6 del marco teórico.

5.1. Espectroscopia UV-Vis.

La espectroscopia UV-Vis fue llevada a cabo en el laboratorio de crecimiento de películas delgadas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, donde se hace uso del espectrómetro UV-Vis de doble haz PerkinElmer 35 que se muestra en la figura 5.5.1. en un rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm.

Para ello se utilizó el software 'UV WinLab' instalado en la computadora que controla al espectrómetro. Para dar inicio a la técnica, primero es necesario ajustar la transmitancia que el espectrómetro toma como base, dejando que la intensidad incidente (I_0) se registre sin interacción alguna del haz con cualquier muestra.

Una vez hecho esto, es requerido colocar la muestra en un dispositivo de cartón, especial para la técnica, de tal forma que esta permaneciera fija. Dicho dispositivo posee un pequeño agujero por donde el haz de luz incide y pasa a través de la muestra mientras el espectrómetro varía su longitud de onda. La cara del sustrato donde se llevó a cabo el depósito debe encontrarse del lado en el que el haz de luz incide. Este arreglo es ilustrado en la figura 5.5.1.

Para interactuar con la muestra. Esta se debe colocar de tal forma que se permita el paso del haz a través del orificio del dispositivo de cartón.

Ya encontrándose en posición la muestra, se debe cerrar la tapa del espectrómetro por el que se introduce, ya que la luz externa al sistema puede intervenir en la medición o dañar el equipo. Posteriormente se indica al espectrómetro, a través del software, que inicie el análisis.

Una vez realizada la prueba de una muestra, el equipo proporciona el porcentaje de transmitancia que posee la muestra en estudio para el rango de longitudes de onda antes mencionado, con saltos de 1 nm de longitud de onda entre cada registro.

De esta manera, fue posible obtener el espesor de la muestra y realizar un promedio de su porcentaje de transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético, como se explicó en la sección 6.1. del marco teórico.

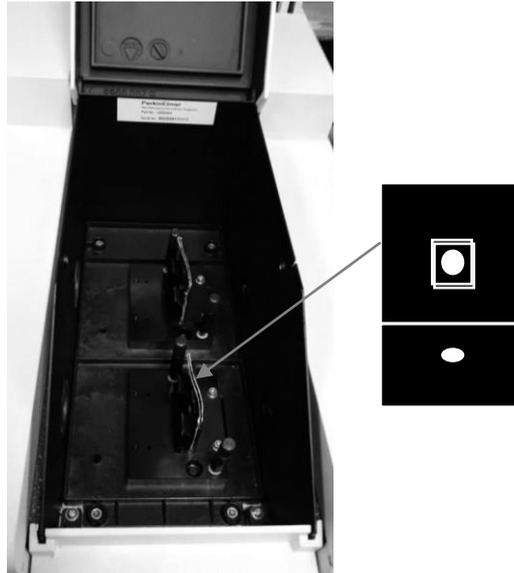


Figura 5.5.1. Ilustración de posicionamiento y arreglo del espectrómetro UV-Vis

5.2. Efecto Hall y método de Van der Pauw.

Al igual que la espectroscopia UV-Vis, la medición del efecto Hall por el método de Van der Pauw fue llevada a cabo en el laboratorio de crecimiento de películas delgadas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Para ello se hizo uso de un equipo Ecopia HMS-3000 con ayuda del software controlador 'Ecopia Hall Effect Measurement System (HMS-3000 Ver 3.5y.5)L001.

Para ello es necesario colocar la muestra dentro del equipo, posicionando sus cuatro contactos sobre la periferia de la superficie de la muestra (donde se encuentra el depósito de AZO) como se muestra en la figura 5.5.2.

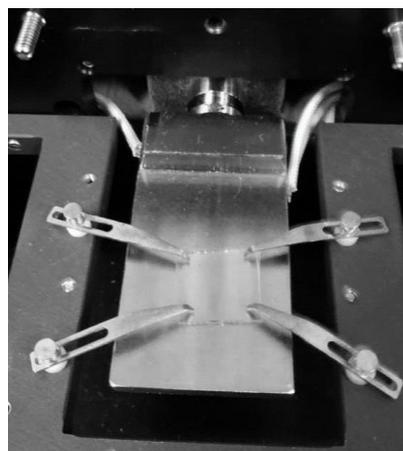


Figura 5.5.2. Contactos de equipo Ecopia HMS-3000 sobre película delgada de AZO.

Una vez hecho esto, se introduce al software el espesor de la película de AZO previamente obtenida y se da inicio a la medición con una corriente de 1 mA (al ser una muestra conductora, no presenta problemas al llevar a cabo la medición con tal corriente) y un campo magnético de 0.54 T. Posteriormente el software nos pide que introduzcamos el campo magnético generado por el imán 'N→S' para proseguir su medición, seguido por el imán 'S→N' para luego de ello retirar los imanes para obtener la resistividad a través del método de Van der Pauw.

Una vez obtenidos los resultados a través del software (que sigue los principios descritos en la sección 6.3. del marco teórico), es necesario comparar los resultados obtenidos con cada uno de los imanes, pues de ser muy diferentes entre ellos, la medición no es confiable.

5.3. Difracción de rayos X.

Se enviaron películas de AZO con buenas características al laboratorio de cristalografía por difracción de rayos X del IFUNAM para llevar a cabo su análisis por difracción de rayos X, con el uso de un equipo Bruker D8 Discover.

5.4. Microscopía electrónica de barrido.

5.4.1. Preparación de muestra.

La preparación de las películas de AZO para su exploración por medio del microscopio electrónico de barrido fue relativamente simple, ya que al ser un material conductor, su superficie 'no se carga', es decir, no acumula carga eléctrica en su superficie proveniente de los electrones del haz si se conecta a otro material conductor.

Por lo anterior, únicamente fue necesario un puente entre la superficie de la película con un material conductor y el barril de cobre en el que se coloca la muestra, a fin de evitar que la carga se acumule en su superficie. Éste procedimiento fue llevado a cabo en el laboratorio de preparación de muestras del laboratorio central de microscopía del IFUNAM.

5.4.2. Observación de películas de ZnO:Al.

Utilizando el microscopio electrónico de barrido JSM-7800F del laboratorio central de microscopía del IFUNAM se exploró la superficie y sección transversal de diferentes muestras a través de electrones tanto secundarios, al tener interés en la morfología de la muestra, como retrodispersados para observar la diferencia entre sustrato y depósito al observarla en sección transversal. Asimismo se llevaron a cabo mapeos químicos y análisis EDS de la superficie de la película.

6. Películas de ZnO:Al sobre grafeno.

6.1. Evaluación de calidad de depósito de grafeno y su resistencia ante el calentamiento.

Antes de llevar a cabo el crecimiento de películas delgadas de AZO sobre sustratos de cuarzo con depósitos de grafeno previamente realizados, fue necesario evaluar su naturaleza. Dichos depósitos de grafeno fueron comprados, con la premisa de ser de muy alta calidad (lo que conlleva que tengan un alto precio en el mercado), sin embargo, fue necesario llevar a cabo espectroscopia Raman de uno de ellos para comprobarlo.

Una vez hecho lo anterior, el mismo sustrato fue sometido a un calentamiento de 400 °C, con la misma mufla y condiciones a las que se ve sometido un sustrato al realizar un crecimiento de AZO en su superficie por medio de la técnica en la que el presente trabajo tiene enfoque. Posteriormente, se vuelve a realizar espectroscopia Raman del sustrato para observar si existen diferencias entre los espectros anterior y posterior al calentamiento, con el fin de evaluar si es resistente a altas temperaturas, y con ello al depósito de AZO por rocío pirolítico ultrasónico.

6.2. Depósito de ZnO:Al sobre grafeno.

Debido al alto costo de adquisición de estas muestras se realizaron únicamente cuatro crecimientos sobre grafeno, para ello se llevaron a cabo tres depósitos seguidos de AZO sobre sustratos de vidrio con buenas características previos al crecimiento sobre cada uno de estos sustratos, asegurando así que el depósito sobre ellos se llevara a cabo de la mejor manera posible.

Los depósitos se llevaron a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 4.1. del presente capítulo, manteniendo los mismos parámetros de depósito para el crecimiento sobre grafeno pero teniendo especial cuidado al realizar este último.

6.3. Caracterización de películas de ZnO:Al sobre grafeno.

Una vez hechos los crecimientos de AZO sobre los sustratos de cuarzo con grafeno, se procedió a medir su resistencia a dos puntas usando para ello el multímetro.

Posteriormente se llevó a cabo espectroscopia UV-Vis y medición de efecto Hall, de tres de estos depósitos, a través de los procedimientos descritos en la sección 5 del presente capítulo.

El cuarto depósito fue analizado con el microscopio electrónico de barrido JSM-7800F, haciendo observaciones con electrones secundarios y retrodispersados de su superficie, sección transversal y de la muestra inclinada. Asimismo se llevó a cabo un EDS y mapeo químico de su superficie.

VI. Resultados y discusión.

1. Características óptico-eléctricas de depósitos sobre sustratos de vidrio.

Las películas delgadas de ZnO:Al deben poseer determinadas propiedades opto-eléctricas para poder ser consideradas contactos conductores transparentes, es por ello definiremos como un buen crecimiento de AZO a aquellos que poseen una baja resistividad (en el orden de $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) y una alta transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético (cerca a 80%), siendo posible su uso como TCOs.

Se llevó a cabo el estudio de 40 buenos crecimientos de AZO sobre sustratos de vidrio, siendo éstos los que se obtuvieron con las mejores características opto-eléctricas de los crecimientos realizados. Para su evaluación, fue necesario llevar a cabo espectroscopia UV-Vis, medición de efecto Hall y método de Van der Pauw de cada uno de ellos.

Los valores de la transmitancia promedio en el rango visible se obtuvieron a través de los espectros UV-Vis, los cuales fueron obtenidos como se describe en la sección 5.1. de la metodología experimental. La figura 6.1. muestra dos espectros UV-Vis que ilustran el procedimiento usado para hallar estos valores.

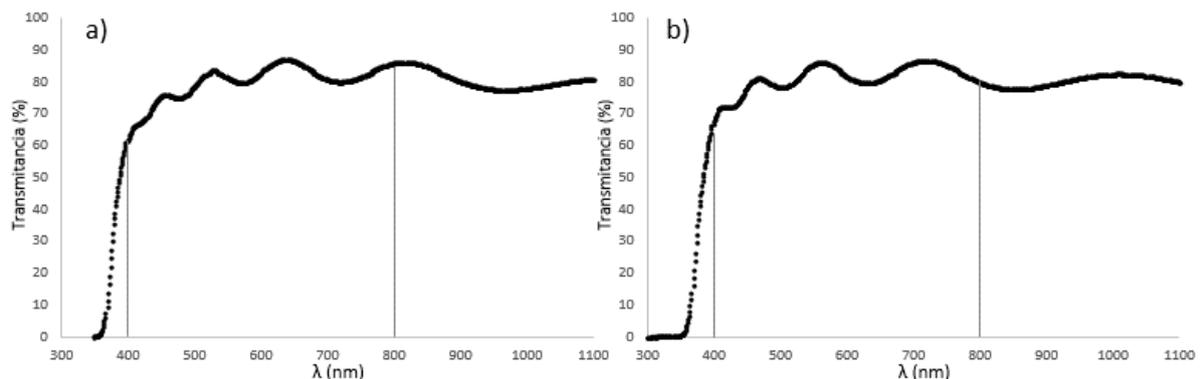


Figura 6.1. Espectros UV-Vis de las muestras a) AZO400-11 y b) AZO400-14. En ambos espectros se ilustra el rango de longitudes de onda que se tomó en cuenta para obtener el promedio de porcentajes de transmitancia en el rango visible del espectro visible considerado en el presente trabajo (400-800 nm).

Mediante el uso de la ecuación $t = \frac{\lambda_a \lambda_b}{2n(\lambda_a - \lambda_b)}$ (4.6.3), siendo λ_a y λ_b máximos del espectro UV-Vis consecutivos, se obtuvo el espesor de las películas delgadas. Posteriormente se utilizó la ecuación $R_S = \frac{\rho(t)}{t}$ (4.3.1) para obtener la resistencia de capa de las muestras, obteniendo la resistividad a través del método de Van der Pauw. Utilizando el promedio de porcentajes de transmitancia en el rango visible del espectro, se calculó el factor de mérito usando la ecuación $F_{TC} = T/R_S$ (4.3.4). Asimismo, a través de la medición del efecto Hall fue posible determinar que nuestras muestras se tratan de semiconductores tipo n.

La tabla 6.1.1. presenta las características de las 10 películas de AZO obtenidas con mayor factor de mérito.

Muestra	Resistividad [Ω cm]	Espesor [μ m]	Resistencia de capa [Ω/\square]	Transmitancia (%)	Factor de mérito [1/ Ω]
AZO400-01	1.7×10^{-3}	1.15	14.7	68.5 \pm 8.84	4.7×10^{-2}
AZO400-02	2.1×10^{-3}	1.15	18.1	74.2 \pm 7.69	4.1×10^{-2}
AZO400-03	1.8×10^{-3}	1.12	15.7	63.5 \pm 8.88	4.0×10^{-2}
AZO400-04	2.0×10^{-3}	0.90	22.2	72.8 \pm 6.91	3.3×10^{-2}
AZO400-05	2.4×10^{-3}	1.08	22.1	70.1 \pm 6.90	3.2×10^{-2}
AZO400-06	2.2×10^{-3}	0.95	22.9	72.4 \pm 6.98	3.2×10^{-2}
AZO400-07	2.2×10^{-3}	0.92	24.3	73.8 \pm 5.98	3.0×10^{-2}
AZO400-08	2.1×10^{-3}	0.85	24.5	72.4 \pm 7.02	2.9×10^{-2}
AZO400-09	2.9×10^{-3}	1.26	23.1	67.6 \pm 7.75	2.9×10^{-2}
AZO400-10	2.9×10^{-3}	1.06	27.2	71.3 \pm 7.58	2.6×10^{-2}

Tabla 6.1.1. Características de los mejores depósitos según su factor de mérito.

Sin embargo, pese a que tales crecimientos poseen los valores de factor de mérito más altos obtenidos, estos tienen porcentajes promedio de transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético no superiores a 74.5%, es decir, aun cuando su conductividad eléctrica es elevada, no disponen de una transmitancia promedio lo suficientemente alta para su aplicación como TCOs.

Por lo anterior, se seleccionaron los depósitos que poseen un elevado factor de mérito y también una elevada transmitancia óptica. Las características de estos crecimientos se muestran en la tabla 6.1.2.

Los resultados obtenidos en la tabla 6.1.2. se asemejan a los reportados en la literatura [14,24,39,46,65], ya que presentan un porcentaje promedio de transmitancia cercana a 80% en el rango visible del espectro electromagnético, y una resistividad en el orden de $1 \times 10^{-3} \Omega cm$. Por lo que es posible decir que los depósitos obtenidos en nuestro sistema de rocío pirolítico tienen propiedades opto-eléctricas adecuadas para su uso en diferentes aplicaciones como las descritas en el marco teórico.

Aun cuando solo se realizaron en total 20 depósitos a una temperatura de sustrato de 350 °C, mientras un aproximado de 100 crecimientos fueron llevados a cabo a 400 °C de los más de 160 depósitos realizados sobre sustratos de vidrio, dentro de los 8 crecimientos descritos en la tabla 6.1.2, 4 de ellos se hicieron a 350 °C. Esta

diferencia numérica es debida a que los depósitos realizados a 400 °C, frecuentemente poseen mejores características eléctricas que los crecidos a 350 °C, mientras estos últimos generalmente tienen una mayor transmitancia óptica.

Muestra	Resistividad [Ω cm]	Espesor [μm]	Resistencia de capa [Ω/□]	Transmitancia (%)	Factor de mérito[1/Ω]
AZO400-11	2.4×10^{-3}	0.69	35.5	80.1±5.29	2.3×10^{-2}
AZO400-12	3.1×10^{-3}	0.85	36.1	78.4±7.52	2.2×10^{-2}
AZO400-13	3.6×10^{-3}	0.61	58.7	80.6±7.16	1.4×10^{-2}
AZO350-01	6.5×10^{-3}	1.07	60.8	78.7±5.26	1.3×10^{-2}
AZO400-14	4.4×10^{-3}	0.58	74.8	81.3±4.16	1.1×10^{-2}
AZO350-02	6.5×10^{-3}	0.86	75.7	80.8±4.61	1.1×10^{-2}
AZO350-03	6.1×10^{-3}	0.76	80.2	77.9±4.15	9.7×10^{-3}
AZO350-04	5.9×10^{-3}	0.58	100.8	82.8±2.98	8.2×10^{-3}

Tabla 6.1.2. Características de depósitos con buenas características opto-eléctricas.

Esta diferencia puede ser debida a las diferentes etapas de descomposición que sufre la solución precursora en función de la temperatura, que fueron abordadas en la sección 2.4.3 del marco teórico. Basándonos en esto, la poca transmitancia de las películas crecidas a 400 °C podría deberse a que parte de la reacción, en la que toma parte la solución, produce polvo fino que es depositado en el sustrato, dando por resultado una menor transmitancia. Por otro lado, las películas cuya temperatura se encontraba a 350 °C en el momento de su depósito pudieron ser alcanzadas por una fracción del precipitado en fase sólida, provocando una mayor transmitancia óptica pero una menor conductividad eléctrica. En ambos casos, la mayor parte de la reacción se llevó a cabo en condiciones como las del esquema C descrita en la figura 4.2.2. presentada en el marco teórico.

La tabla 6.1.3. presenta las características de los depósitos de AZO con mejores propiedades opto-eléctricas llevados a cabo a una temperatura de 350 °C.

Esta tabla muestra que los porcentajes promedios de transmitancia de estas películas son, en su mayoría, mayores a los mostrados por aquellos depositados a 400 °C. En el apéndice C se puede encontrar la tabla completa de datos asociados a las características de los 43 depósitos analizados, siendo incluidos los llevados a cabo sobre grafeno.

Muestra	Resistividad [Ω cm]	Espesor [μ m]	Resistencia de capa [Ω/\square]	Transmitancia (%)	Factor de mérito [1/ Ω]
AZO350-01	6.5×10^{-3}	1.07	60.8	78.7 \pm 5.26	1.3×10^{-2}
AZO350-02	6.5×10^{-3}	0.86	75.7	80.8 \pm 4.61	1.1×10^{-2}
AZO350-03	6.1×10^{-3}	0.76	80.2	77.9 \pm 4.15	9.7×10^{-3}
AZO350-04	5.9×10^{-3}	0.58	100.8	82.1 \pm 2.98	8.1×10^{-3}
AZO350-05	8.3×10^{-3}	0.87	95.9	76.8 \pm 4.46	8.0×10^{-3}
AZO350-06	8.2×10^{-3}	0.65	126.1	79.1 \pm 3.19	6.3×10^{-3}
AZO350-07	5.9×10^{-3}	0.93	63.1	69.1 \pm 4.50	1.1×10^{-2}
AZO350-08	1.0×10^{-2}	0.93	112.0	77.7 \pm 4.09	6.9×10^{-3}

Tabla 6.1.3. Características de depósitos llevados con una temperatura de sustrato de 350 °C.

2. Análisis de las propiedades opto-eléctricas en función del tiempo de depósito y espesor de las películas delgadas.

2.1. Espesor en función del tiempo de depósito.

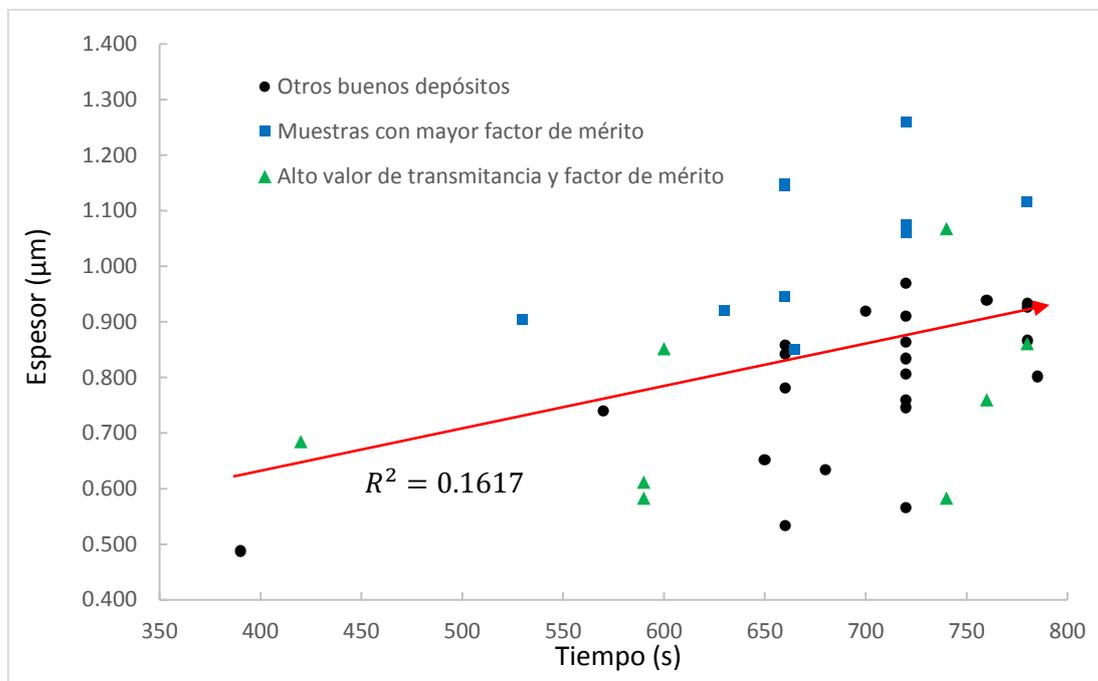
El tiempo de depósito es uno de los parámetros más importantes para llevar a cabo los crecimientos de AZO, debido a que la cantidad de moléculas adsorbidos por la superficie del sustrato, y por tanto el espesor de la película es función de este. Por lo anterior, se llevó a cabo el estudio la influencia que este tiempo tiene sobre el espesor en las películas delgadas de AZO sobre sustratos de vidrio a través de la gráfica 6.2.1 presentada a continuación.

Pese a que no es posible observar una clara tendencia en el aumento de espesor en función del tiempo de depósito, se llevo a cabo un ajuste lineal (señalado por la flecha), ya que aunque los espesores varían aún con tiempos de depósito similares o incluso iguales, en su mayoría se encuentran en un rango de 500 nm de espesor.

Este pequeño rango de variación los depósitos pueden continuar siendo considerados suficientemente buenos contactos conductores transparentes para su uso en un gran número de aplicaciones, sin embargo, para el estudio en ciencia básica de las propiedades opto-eléctricas, estas variaciones son de gran importancia.

Las variaciones de espesor pueden ser atribuidas al uso de un equipo de rocío pirolítico para el crecimiento de las películas, pues existen parámetros fuera de nuestro control que pueden alterar las características del depósito y su crecimiento sobre el sustrato.

Uno de estos parámetros es el flujo de solución pulverizada, pues puede ser variable ya que diversos agentes externos son capaces de producir ligeras turbulencias en su circulación, aún cuando el nitrógeno, usado como gas de transporte, no reaccione con la solución precursora. Asimismo, la posición del sustrato influye en gran medida en el espesor del crecimiento sobre el sustrato, como se explicó en la sección 4.3.1. de la metodología experimental.



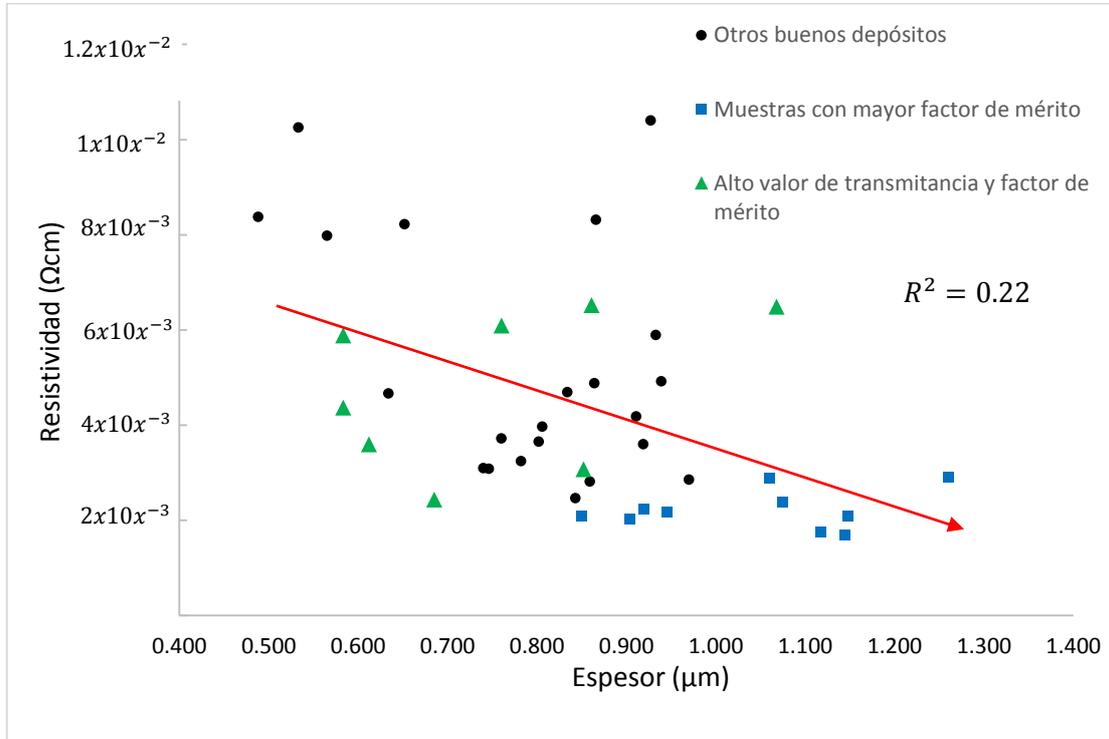
Gráfica 6.2.1. Espesor de películas en función del tiempo de crecimiento. La flecha muestra la tendencia del aumento del espesor en función del tiempo. Las incertidumbres de estas mediciones son despreciables al ser muy pequeñas.

2.2. Resistividad en función del espesor.

Como se explicó en la sección 3.1. del marco teórico, la resistividad eléctrica es función del espesor de la película delgada, por lo que se llevó a cabo el análisis de la relación existente entre tales características de las muestras analizadas a través de la gráfica 6.2.2. En esta también se aprecia la imposibilidad de ajustar el comportamiento entre los datos de resistividad y espesor a través de la ecuación de una curva, sin embargo, es posible apreciar ligeramente una tendencia a la disminución de resistividad conforme el espesor aumenta. Esto último se indica por medio de la flecha colocada en la gráfica, la cual sigue la línea de tendencia lineal ajustada a los datos graficados.

Como se explicó en el marco teórico, la dependencia resistividad-espesor se manifiesta a través de los cambios microestructurales que ocurren a diferentes espesores.

Por otra parte, es posible especular que la decadencia de la resistividad puede ser asociada al aumento de electrones en la banda de conducción en la superficie del depósito, que pese a no llegar a ser una nube electrónica como en el caso de los materiales metálicos, produce una mayor movilidad de portadores de carga, y por tanto una mayor conductividad.



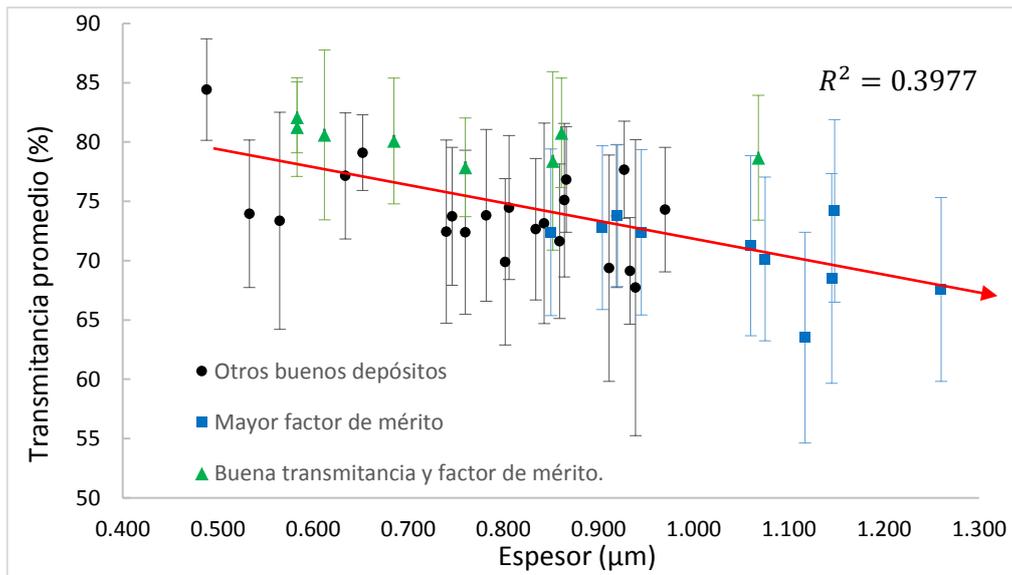
Gráfica 6.2.2. Resistividad de películas delgadas en función de su espesor. La flecha exhibe la tendencia de la disminución de la resistividad a medida que el espesor aumenta. La incertidumbre de las mediciones presentadas en la gráficas pueden ser consideradas despreciables al ser muy pequeñas.

2.3. Transmitancia en función del espesor.

Del mismo modo en que llevamos a cabo el estudio de la resistividad en función del espesor, es necesario analizar la dependencia que tiene el espesor sobre el promedio de transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético.

Para tal objeto, se llevó a cabo la gráfica 6.2.3. mostrando el porcentaje de transmitancia promedio en función del espesor de las películas analizadas. En esta se exhibe decaimiento de la transmitancia conforme el espesor aumenta en magnitud, lo cual concuerda con lo esperado, puesto que un mayor espesor de la película implica una mayor cantidad de nucleación sobre el sustrato, es decir, una mayor cantidad y tamaño de granos sobre este y por tanto la subsecuente disminución de transmitancia de la luz a través del depósito.

Las gráficas 6.2.1, 6.2.2 y 6.2.3 exhiben que el equipo de rocío pirolítico ultrasónico, diseñado y construido en el laboratorio de fotónica del silicio del IFUNAM, no posee una excelente capacidad de reproducibilidad de espesores y propiedades ópticas y eléctricas de los crecimientos llevados a cabo a través de su uso, sin embargo, son lo suficientemente buenos para su uso en una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo en recubrimientos protectores, celdas solares o pantallas en electrónicos sencillos.



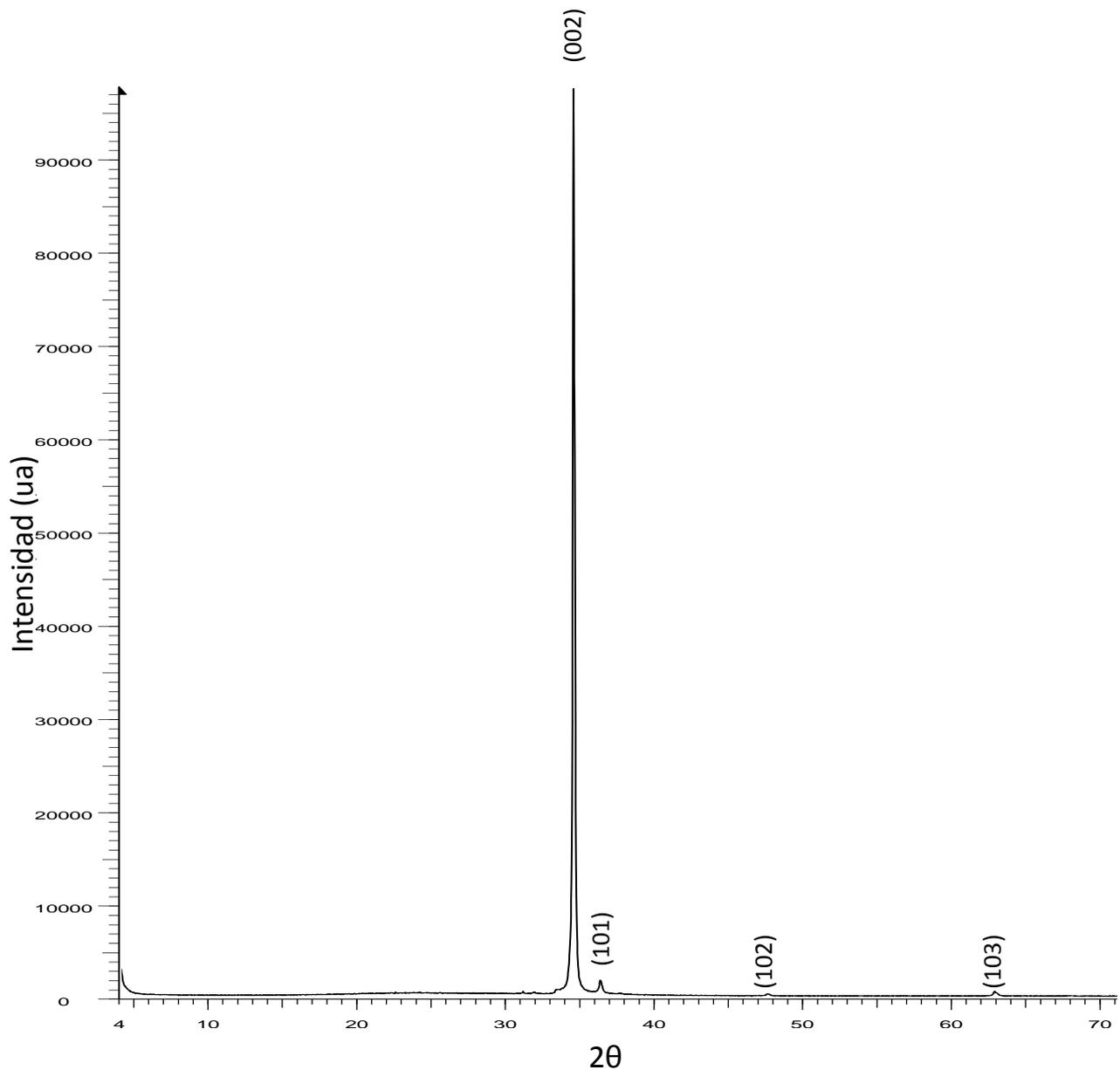
Gráfica 6.2.3. Promedio de porcentaje de transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético de películas delgadas en función de su espesor.

3. Estructura y composición de películas delgadas de ZnO:Al sobre sustratos de vidrio.

Para llevar a cabo el análisis estructural y la composición de las películas depositadas se llevó a cabo su caracterización por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

3.1. Difracción de rayos X.

La figura 6.3.1. muestra el difractograma obtenido a través de la difracción de rayos X de una de las películas delgadas crecidas con una temperatura de sustrato de 400 °C.



De acuerdo al difractograma, las películas delgadas de AZO tienen una estructura policristalina, con un pico muy intenso en $2\theta = 34.7^\circ$ asociado al plano cristalino (002), indicando un crecimiento preferencial orientado hacia el eje c correspondiente a una estructura wurtzita hexagonal, lo que coincide con lo expuesto en la sección 3.4.4.2. del marco teórico.

Basados en la ficha cristalográfica número 01-070-2551 de la base de datos PDF-2- (2004) [46], el difractograma de la figura 6.3.1 presenta, además de lo anterior, pequeños picos en $2\theta = 35.4^\circ$, 47.8° y 62.9° asociados a los planos (101), (102) y (103) respectivamente. Figura 6.3.1. Difractograma de película de AZO depositada a

400 °C. Los picos de intensidad fueron asociados a sus índices de Miller correspondientes.

Lo anterior coincide con lo reportado en la literatura por diferentes autores [36,38,44,46,47,68], permitiéndonos confirmar el crecimiento de películas delgadas de ZnO:Al.

En el presente trabajo no se pudo llevar a cabo un estudio de rayos X con una configuración de incidencia rasante, como fue descrita en la sección 6.4.2. del marco teórico, por lo que no fue posible detectar la presencia del aluminio en las películas delgadas. Esto es debido a que el dopaje se lleva a cabo con un porcentaje 3 at.% de aluminio, indetectable para el difractor en su configuración usual.

3.2. Microscopía electrónica de barrido.

La figura 6.3.2. muestra una imagen obtenida a través del SEM, de una muestra que tuvo un tiempo de crecimiento de 13 minutos con una temperatura de 400 °C.

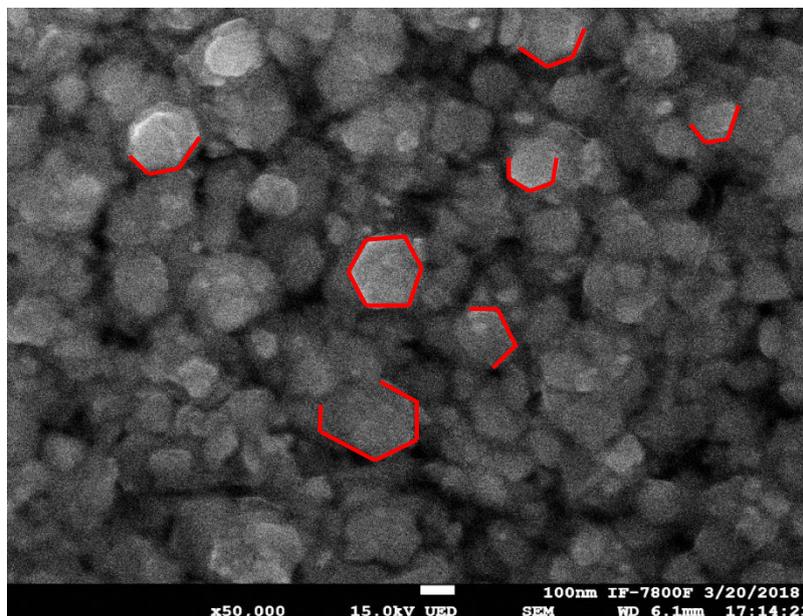


Figura 6.3.2. Micrografía de película de AZO con un tiempo de crecimiento de 13 minutos a una temperatura de 400 °C por medio del SEM.

En ella se muestra que algunos de los cúmulos tienen una forma hexagonal con un tamaño promedio de grano aproximado de 140 nm.

La presencia de cristales y granos de tipo columnar y la policristalinidad de las películas podría ser debido a fenómenos de difusión interna y recristalización debido a la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos que pueden frenar el crecimiento de los cristales, provocando así que la morfología de las capas vaya de granos de tipo columnar a granos de tipo equiaxial.

Por otro lado, el análisis EDS de la misma muestra se presenta en las figuras 6.3.3 y 6.3.4.

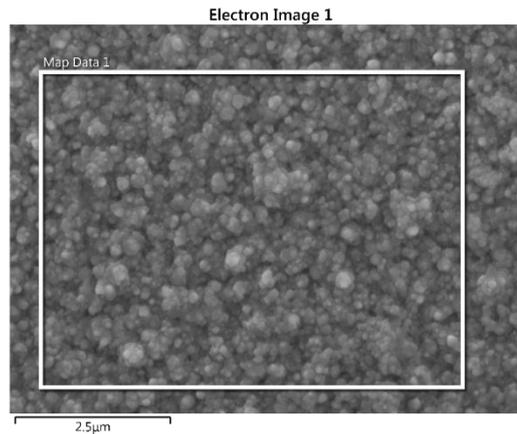


Figura 6.3.3. Zona de análisis EDS.

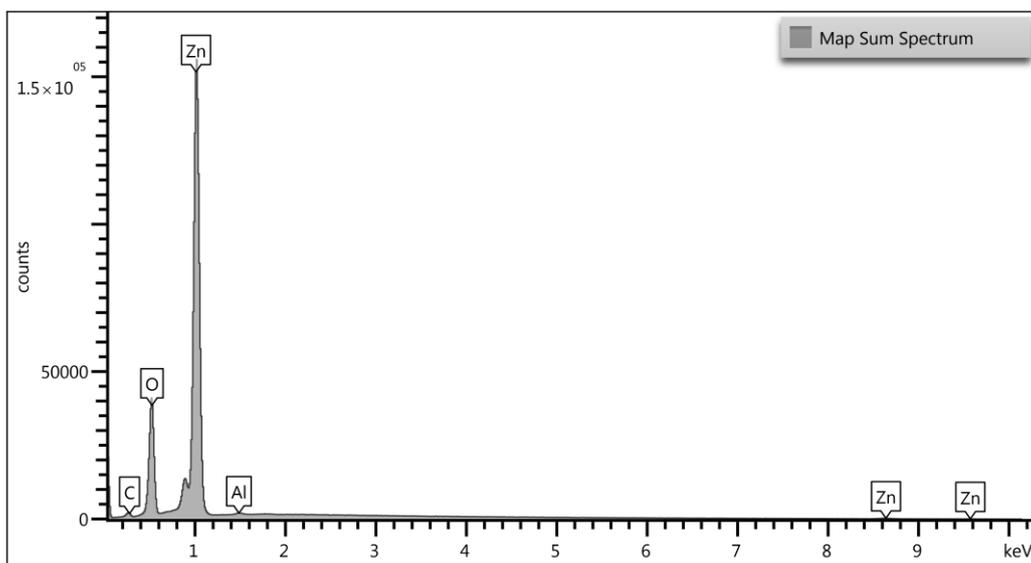


Figura 6.3.4. Análisis químico EDS de la muestra.

De acuerdo a la composición mostrada en la tabla 6.3.1., la película se conforma mayormente de oxígeno y zinc, como se esperaba al tratarse de una película de óxido de zinc dopada. Sin embargo, podemos observar que ningún pico en el espectro de energía dispersiva está asociado al aluminio. Esto es también debido a que el bajo dopaje llevado a cabo durante el depósito no permite que su contribución sea detectada por el equipo. Su bajo dopaje también se puede ver reflejado en el mapeo químico de la película que se muestra en la figura 6.3.5., en esta última se muestra la gran cantidad de zinc que compone la superficie de las películas de AZO.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%
C	K series	0.02	0.00018	2.19
O	K series	1.05	0.00354	16.24
Al	K series	0.01	0.00005	0.27
Zn	L series	2.41	0.02414	81.3
Total:				100

Tabla 6.3.1. Resultados de prueba EDS.

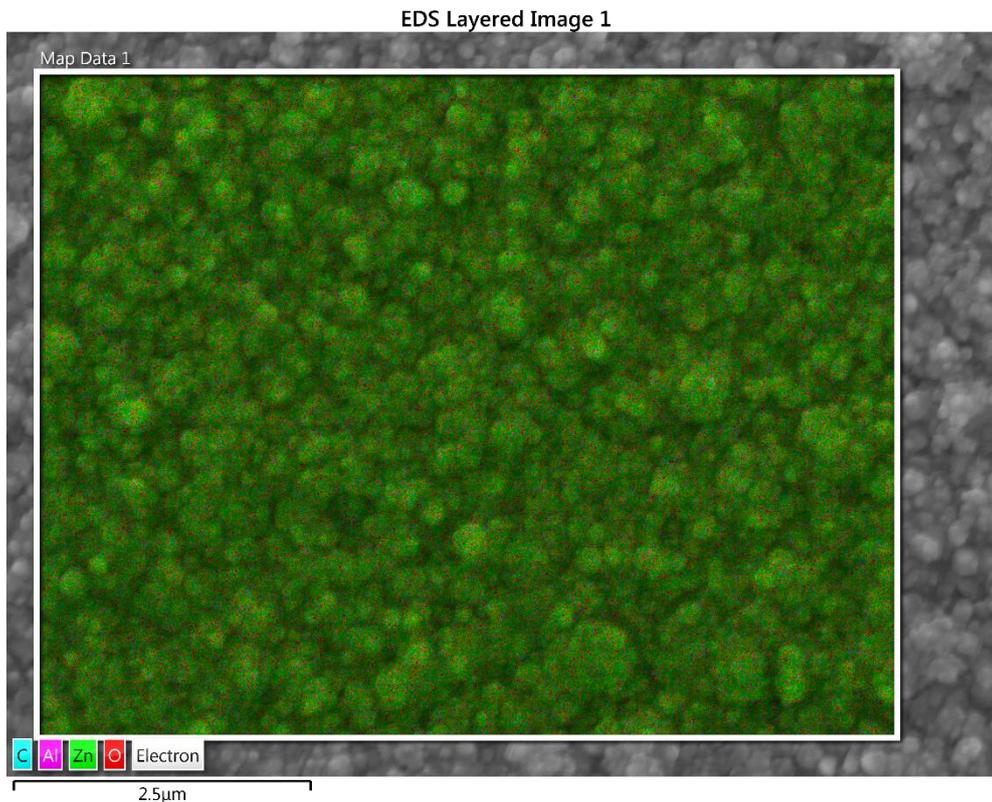


Figura 6.3.5. Mapeo químico de película crecida a 400 °C durante 13 minutos.

4. Evaluación de calidad de películas de grafeno.

4.1. Espectroscopia Raman realizada antes del calentamiento del sustrato.

Se llevó a cabo la evaluación del depósito de grafeno sobre la superficie del sustrato de cuarzo por medio de espectroscopia Raman como se describió en la sección 6.1. de la metodología experimental.

La figura 6.4.1. muestra los espectros de Raman presentados por diferentes zonas de una de las muestras con grafeno en su superficie.

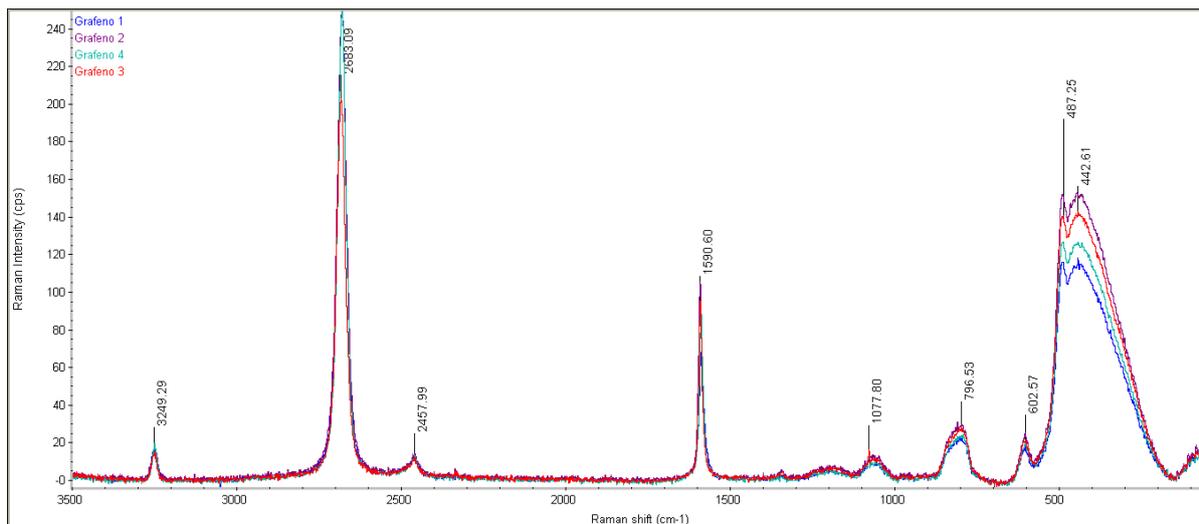


Figura 6.4.1. Espectros de Raman presentados por diferentes zonas de sustrato con grafeno.

Como es posible observar, el espectro de Raman obtenido en diferentes zonas es prácticamente el mismo lo cual indica una clara homogeneidad del depósito de grafeno. La figura 6.4.2. exhibe el espectro obtenido al realizar la prueba sobre un sustrato sin grafeno.

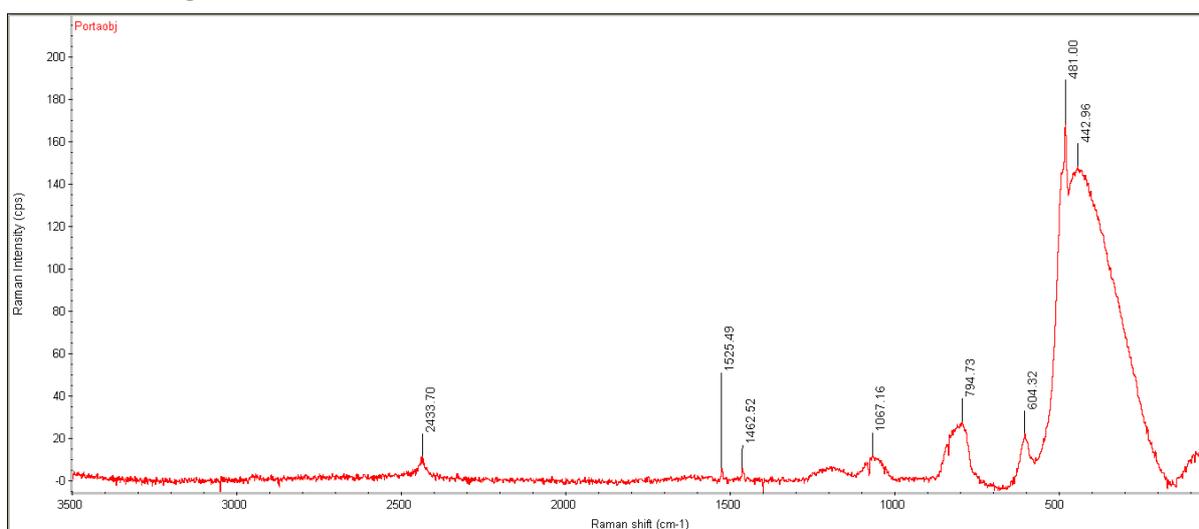


Figura 6.4.2. Espectro de Raman presentado por sustrato sin grafeno.

Comparando el espectro de Raman obtenido al realizar la espectroscopia del sustrato sólo, podemos observar que muchos de los picos presentados en los espectros de la figura 6.4.1. no están asociados al grafeno, sino al sustrato. Por ello, se asume que los picos característicos de nuestra muestra de grafeno son los asociados a 3249 cm^{-1} , 2683 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} .

Comparando su pico principal en 2683 cm^{-1} con los expuestos en la figura 4.6.6. se determinó que el grafeno se encontraba depositado en monocapa.

4.2. Espectroscopia Raman realizada después de calentamiento del sustrato a 400 °C.

Una vez llevado a cabo el calentamiento del sustrato de cuarzo con grafeno en su superficie, se le realizó espectroscopia Raman en diferentes zonas de este. Los espectros resultantes son presentados en la figura 6.4.3.

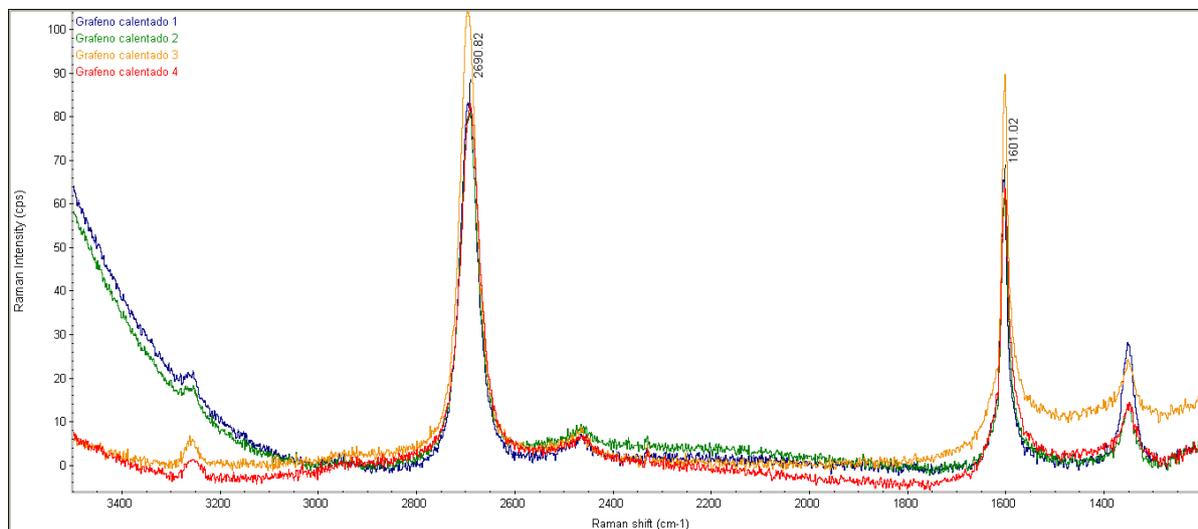


Figura 6.4.3. Espectros de Raman presentados por sustrato con monocapa de grafeno en su superficie tras haber sido calentado a 400 °C en una mufla.

Como se puede observar, la parte del espectro de Raman fuera del rango de interés fue omitida, enfocándonos así en los picos asociados al grafeno.

La variación en la parte izquierda del espectro de los muestreos nombrados 'Grafeno calentado 1' y 'Grafeno calentado 2' es debida a una pequeña inestabilidad del espectroscopio.

Comparando los espectros de la figura 6.4.3. con los de la figura 6.4.1. (obtenidos antes del calentamiento), podemos notar que la variación fue muy poca, pudiendo ser considerada nula al conservar la forma de los picos característicos del grafeno. Las pequeñas variaciones de posición son despreciables.

5. Características óptico-eléctricas de depósitos sobre sustratos con grafeno.

La tabla 6.5.1. presenta las características opto-eléctricas de los depósitos de AZO realizados sobre sustratos de cuarzo con una monocapa de grafeno en su superficie.

Como se puede apreciar, la resistividad que poseen estas películas cuando el efecto Hall fue medido por el método de Van der Pauw son muy altas en comparación con las presentadas en las tablas 6.1.1., 6.1.2. y 6.1.3. asociadas a las características obtenidas al llevar a cabo depósitos sobre sustratos de vidrio.

Muestra	Resistividad [Ω cm]	Espesor [μ m]	Resistencia de capa [Ω/\square]	Transmitancia (%)	Factor de mérito [1/ Ω]
G-01	3.8×10^{-2}	0.9	406.3	70.4	1.7×10^{-3}
G-02	1×10^{-1}	1.2	866.3	68.6	7.9×10^{-4}
G-03	$2.1E \times 10^{-1}$	1.4	1545.0	71.2	4.6×10^{-4}

Tabla 6.5.1. Características opto-eléctricas de crecimientos sobre monocapa de grafeno.

Pese a ser tales los resultados obtenidos al llevar a cabo las mediciones del efecto Hall, se observó que las características eléctricas de los depósitos de AZO sobre sustratos de cuarzo con grafeno fueron muy rápidamente modificadas tras su crecimiento por rocío pirolítico ultrasónico. Dicha afirmación tiene fundamento en las mediciones de resistencia a dos puntas llevadas a cabo tras cada depósito, ya que las muestras G-01, G-02 y G-03 (siendo depositadas las primeras dos a una temperatura de 400 °C y la tercera a 350 °C) mostraron una resistencia inicial de 435 Ω , 455 Ω y 700 Ω respectivamente. Posteriormente, antes de realizar la prueba de efecto Hall, se volvió a medir su resistencia a dos puntas de estas muestras, resultando tener los tres depósitos resistencias cercanas a los 4500 Ω .

Como se puede observar en los resultados presentados en la Tabla 6.5.1 las propiedades opto-eléctricas de los depósitos de ZnO:Al llevados a cabo sobre sustratos con grafeno en su superficie, no presentan ninguna mejora con respecto a las de los depósitos sobre sustratos de vidrio previamente reportadas en la tabla 6.1.2.

6. Microscopía electrónica de barrido de películas de AZO depositadas sobre un sustrato con grafeno.

La figura 6.6.1. muestra una película de AZO crecida sobre un sustrato con una monocapa de grafeno en su superficie observada por medio de SEM. En ella se puede observar que el ZnO:Al posee algunos cúmulos en forma hexagonal como en el caso de los depósitos realizados sobre sustratos de vidrio.

Asimismo, se tomó una imagen del crecimiento de AZO vista diagonalmente, con el fin de poder apreciar tanto la superficie del crecimiento, como una parte de la sección transversal. De esta manera es posible observar la frontera de los granos de ZnO:Al. Esta se presenta en la figura 6.6.2. La parte superior de ella muestra el crecimiento de la película de AZO y la parte inferior, el sustrato con una monocapa de grafeno en el que se llevó a cabo el depósito.

Finalmente se observó la muestra en sección transversal. Esto es presentado en la figura 6.6.3. En a) se muestra la observación llevada a cabo mediante electrones

retrodispersados, logrando apreciarse la diferencia química entre el sustrato de vidrio y el depósito. En b) se puede observar la misma imagen tomada usando electrones secundarios, permitiendo una mejor visualización de la morfología del borde de la película. En ambas es imposible apreciar la monocapa de grafeno.

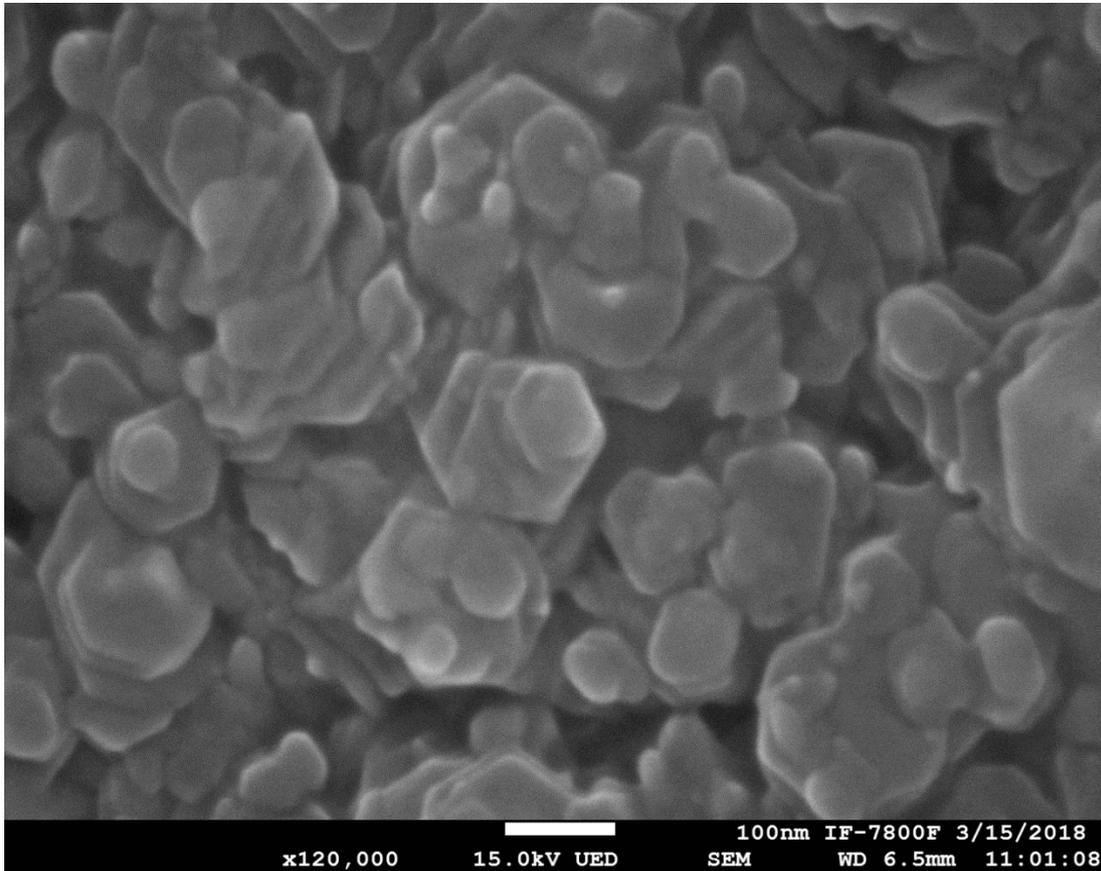


Figura 6.6.1. Observación hecha en SEM de crecimiento de AZO sobre grafeno.

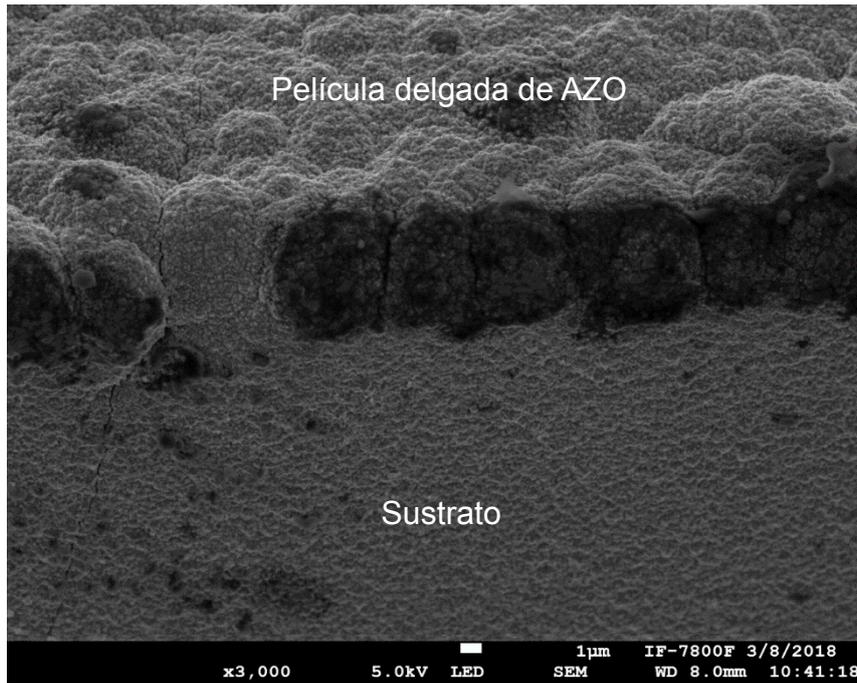


Figura 6.6.2. Película delgada de AZO sobre sustrato con grafeno observada en un ángulo diagonal.

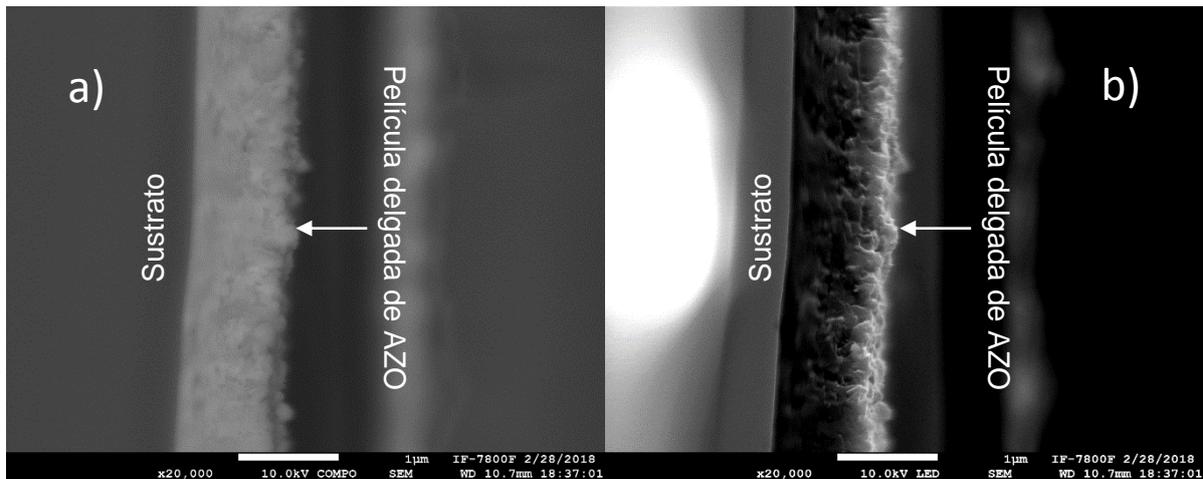


Figura 6.6.3. Sección transversal de película delgada de AZO sobre sustrato con grafeno obtenida por medio de electrones secundarios a) y retrodispersados b).

Como es posible visualizar, el depósito de AZO sobre la superficie de la monocapa de grafeno se realizó homogéneamente, por lo que no es posible atribuir la inestabilidad de las propiedades ópto-eléctricas a alguna variación en el crecimiento de las películas delgadas de ZnO:Al.

VII. Conclusiones.

A través de un procedimiento recursivo, fue posible obtener los parámetros de depósito para llevar a cabo depósitos de ZnO:Al con características optó-eléctricas tan buenas como las reportadas en la literatura, a través del uso del equipo de rocío pirolítico ultrasónico descrito en el presente trabajo.

Para lo anterior, se llevó a cabo la evaluación de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los contactos conductores de AZO depositados sobre vidrio con el uso del sistema de rocío pirolítico ultrasónico, a través de su estudio mediante espectroscopía UV-Vis, medición de efecto Hall con la configuración de Van der Pauw, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Se encontró que las resistividades que poseen estos contactos conductores transparentes se encuentran dentro del orden de $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, siendo de $1.68 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ la menor resistividad alcanzada. Asimismo sus transmitancias ópticas promedio, en el rango visible del espectro electromagnético, fueron cercanas a un 80%, con un máximo de 82.1%. Con lo anterior se calcularon sus factores de mérito, siendo de $4.67 \Omega^{-1}$ el mejor valor conseguido.

Se mostró mediante el estudio de difracción de rayos X que los contactos conductores transparentes de AZO estudiados presentan un crecimiento preferencial orientado hacia el plano (002) que corresponde a la fase wurtzita del ZnO; de igual manera, fue observada la presencia de crecimiento de granos de tipo columnar con forma hexagonal y circular en su superficie, a través de microscopía electrónica de barrido. Además se determinó mediante análisis EDS que la composición atómica de los contactos es aproximadamente 81% conformada por átomos de Zn y 16% por átomos de O, mientras la presencia de aluminio no fue detectada debido al pequeño porcentaje de dopaje realizado.

Con base en lo anterior, se exhibió que a través del equipo de rocío pirolítico ultrasónico, diseñado y construido en el laboratorio de fotónica del silicio del IFUNAM es posible llevar a cabo películas delgadas de ZnO:Al para su uso en una gran variedad de aplicaciones, como las descritas en el marco teórico del presente trabajo, sin embargo, la reproducibilidad en sus propiedades opto-eléctricas y espesor acualmente alcanzada no es la deseable, por lo que es un tema que se buscará optimizar en trabajos futuros.

Por otra parte, se llevó a cabo la evaluación de un sustrato de cuarzo recubierto con grafeno a través de espectroscopia Raman, logrando determinar que dicho recubrimiento se trataba de una monocapa de grafeno, cuya estructura mostró

poseer estabilidad ante calentamientos a una temperatura de 400 °C, siendo así posible el depósito de una película de AZO sobre su superficie mediante la técnica de rocío pirolítico, creando una bicapa grafeno/ZnO:Al.

Se observó que los crecimientos en bicapa de grafeno/ZnO:Al no presentan una mejora en sus propiedades opto-eléctricas con respecto a los depósitos de ZnO:Al llevados a cabo sobre vidrio, siendo de $1.7 \times 10^{-3} \Omega cm$ la menor resistividad alcanzada en una bicapa con un porcentaje de transmitancia promedio en el espectro visible de 70.4%. Lo anterior no puede ser atribuido al crecimiento que estas tienen sobre los sustratos con grafeno en su superficie, pues se observó mediante microscopía electrónica la existencia del mismo crecimiento granular en forma hexagonal y circular presentada en los depósitos llevados a cabo sobre vidrio, asimismo se pudo observar la homogeneidad del crecimiento de ZnO:Al en la superficie de estos sustratos.

Existe la posibilidad de que la disminución del factor de mérito de la estructura bicapa, con respecto a los depósitos realizados sobre vidrio, haya sido causado por la falta de reproducibilidad de las propiedades ópticas y eléctricas de los crecimientos llevados a cabo mediante el sistema de rocío pirolítico estudiado. Es por ello que se planea llevar a cabo el crecimiento de la bicapa grafeno/ZnO:Al por medio de un sistema de pulverización catódica en futuros trabajos, pues a través de este método es posible tener un mayor control de los depósitos.

Finalmente, se determinó que el uso de un equipo de rocío pirolítico para el depósito de contactos conductores transparentes no es la mejor opción para el estudio de sus características opto-eléctricas debido a la insuficiencia presentada en la reproducibilidad de éstas, aún cuando es posible su uso para la obtención de películas delgadas para ser utilizadas en diversas aplicaciones.

Apéndice.**Datos obtenidos de los 43 depósitos de AZO analizados.**

Muestra	Resistividad [Ω cm]	Espesor [μ m]	Resistencia de capa [Ω/\square]	Transmitancia (%)	Resistencia a dos puntas [Ω]	Factor de mérito [$1/\Omega$]	Tiempo de depósito [s]	Temperatura [$^{\circ}$ C]
AZO400-01	1.7×10^{-3}	1.15	14.7	68.5 \pm 8.84	35	4.67×10^{-2}	660	400
AZO400-02	2.1×10^{-3}	1.15	18.1	74.2 \pm 7.69	35	4.10×10^{-2}	660	400
AZO400-03	1.8×10^{-3}	1.12	15.7	63.5 \pm 8.88	40	4.05×10^{-2}	780	400
AZO400-04	2.0×10^{-3}	0.90	22.2	72.8 \pm 6.91	60	3.27×10^{-2}	530	400
AZO400-05	2.4×10^{-3}	1.08	22.1	70.1 \pm 6.90	40	3.18×10^{-2}	720	400
AZO400-06	2.2×10^{-3}	0.95	22.9	72.4 \pm 6.98	50	3.16×10^{-2}	660	400
AZO400-07	2.2×10^{-3}	0.92	24.3	73.8 \pm 5.98	50	3.04×10^{-2}	630	400
AZO400-08	2.1×10^{-3}	0.85	24.5	72.4 \pm 7.02	40	2.96×10^{-2}	665	400
AZO400-09	2.9×10^{-3}	1.26	23.1	67.6 \pm 7.75	40	2.92×10^{-2}	720	400
AZO400-10	2.9×10^{-3}	1.06	27.2	71.3 \pm 7.58	50	2.63×10^{-2}	720	400
AZO400-11	2.4×10^{-3}	0.69	35.5	80.1 \pm 5.29	100	2.26×10^{-2}	420	400
AZO400-12	3.1×10^{-3}	0.85	36.1	78.4 \pm 7.52	130	2.17×10^{-2}	600	400
AZO400-13	3.6×10^{-3}	0.61	58.7	80.6 \pm 7.16	300	1.37×10^{-2}	590	400
AZO400-14	4.4×10^{-3}	0.58	74.8	81.3 \pm 4.16	170	1.09×10^{-2}	590	400
AZO400-15	1.0×10^{-2}	0.53	192.3	74.0 \pm 6.22	450	3.85×10^{-3}	660	400
AZO400-16	2.8×10^{-3}	0.86	32.7	71.6 \pm 6.52	70	2.19×10^{-2}	660	400
AZO400-17	3.2×10^{-3}	0.78	41.5	73.8 \pm 5.98	100	1.78×10^{-2}	660	400
AZO400-18	3.1×10^{-3}	0.74	41.8	72.5 \pm 7.24	110	1.74×10^{-2}	570	400
AZO400-19	8.0×10^{-3}	0.57	141.2	73.4 \pm 9.16	150	5.20×10^{-3}	720	400
AZO400-20	4.9×10^{-3}	0.94	52.3	67.7 \pm 12.47	100	1.29×10^{-2}	760	400
AZO400-21	4.0×10^{-3}	0.81	49.2	74.5 \pm 6.06	100	1.51×10^{-2}	720	400
AZO400-22	2.9×10^{-3}	0.97	29.4	74.3 \pm 5.26	40	2.53×10^{-2}	720	400

Muestra	Resistividad [Ω cm]	Espesor [μ m]	Resistencia de capa [Ω/\square]	Transmitancia (%)	Resistencia a dos puntas [Ω]	Factor de mérito [1/ Ω]	Tiempo de depósito[s]	Temperatura [$^{\circ}$ C]
AZO400-23	3.6×10^{-3}	0.92	39.1	73.8 \pm 6.02	70	1.89×10^{-2}	700	400
AZO400-24	2.5×10^{-3}	0.84	29.2	73.1 \pm 8.44	90	2.51×10^{-2}	660	400
AZO400-25	3.1×10^{-3}	0.75	41.2	73.7 \pm 5.82	90	1.79×10^{-2}	720	400
AZO400-26	8.4×10^{-3}	0.49	171.6	84.4 \pm 4.28	400	4.92×10^{-3}	390	400
AZO400-27	4.9×10^{-3}	0.86	56.4	75.1 \pm 6.48	105	1.33×10^{-2}	720	400
AZO400-28	4.7×10^{-3}	0.83	56.3	72.7 \pm 5.96	90	1.29×10^{-2}	720	400
AZO400-29	4.7×10^{-3}	0.63	73.6	77.2 \pm 5.32	125	1.05×10^{-2}	680	400
AZO400-30	3.7×10^{-3}	0.76	48.9	72.3 \pm 6.92	90	1.48×10^{-2}	720	400
AZO400-31	3.6×10^{-3}	0.80	45.5	69.9 \pm 7.01	80	1.54×10^{-2}	785	400
AZO400-32	4.2×10^{-3}	0.91	45.9	69.4 \pm 9.54	70	1.51×10^{-2}	720	400
AZO350-01	6.5×10^{-3}	1.07	60.8	78.7 \pm 5.26	130	1.29×10^{-2}	740	350
AZO350-02	6.5×10^{-3}	0.86	75.7	80.8 \pm 4.61	160	1.07×10^{-2}	780	350
AZO350-03	6.1×10^{-3}	0.76	80.2	77.9 \pm 4.15	140	9.71×10^{-3}	760	350
AZO350-04	5.9×10^{-3}	0.58	100.8	82.1 \pm 2.98	200	8.15×10^{-3}	740	350
AZO350-05	8.3×10^{-3}	0.87	95.9	76.9 \pm 4.46	150	8.01×10^{-3}	780	350
AZO350-06	8.2×10^{-3}	0.65	126.1	79.1 \pm 3.19	230	6.27×10^{-3}	650	350
AZO350-07	5.9×10^{-3}	0.93	63.1	69.1 \pm 4.50	140	1.10×10^{-2}	780	350
AZO350-08	1.0×10^{-2}	0.93	112.0	77.7 \pm 4.09	250	6.94×10^{-3}	780	350
G-01	3.8×10^{-2}	0.94	406.3	70.4 \pm 6.31	435	1.73×10^{-3}	720	400
G-02	1.0×10^{-1}	1.17	866.3	68.6 \pm 7.06	455	7.9×10^{-4}	720	400
G-03	2.1×10^{-1}	1.37	1545.1	71.2 \pm 7.31	700	4.6×10^{-4}	840	350

IX. Referencias y bibliografía

- [1] Mechanics of Microelectronics. Solid Mechanics and its Applications. G. Q. Zhang, W. D. van Driel, and X. J. Fan. 2006 Springer.
- [2] Martin A Green. Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential. Solar Energy. Volume 74, Issue 3. 2003. Pages 181-192. Doi: 10.1016/S0038-092X(03)00187-7
- [3] Otto, C., Milenkovic, A. Sanders, C., & Jovanov, E. (2006). System architecture of aC. wireless body area sensor network for ubiquitous health monitoring. Journal of Mobile Multimedia, 1(4), 307–326.
- [4] Xu, S.; Hansen, B. J.; Wang, Z. L. Piezoelectric-nanowire-enabled power source for driving wireless microelectronics. Nat. Commun. 2010, 1, 93.
- [5] Ray, Paresh Chandra. Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing. Chemical Reviews. Volume 110, number 9, pages 5332-5365. 2010. Doi: 10.1021/cr900335q
- [6] Capone, S. et al. Solid state gas sensors: State of the art and future activities. J. Optoelect. Adv. Mater. 5, 1335–1348 (2003).
- [7] Ginley, D. & Bright, C. (2000). Transparent Conducting Oxides. MRS Bulletin, 25(8), 15-18. doi: 10.1557/mrs2000.256
- [8] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya. Transparent conductors—A status review. Thin Solid Films. Volume 102, Issue 1.1983. doi: 10.1016/0040-6090(83)90256-0
- [9] H. Kim and C. M. Gilmore and A. Piqué and J. S. Horwitz and H. Mattoussi and H. Murata and Z. H. Kafafi and D. B. Chrisey. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. Journal of Applied Physics. Volume 86. Number 11.1999. doi: 10.1063/1.371708
- [10] Lewis, B., & Paine, D. (2000). Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides. Mrs Bulletin, 25(8), 22-27. doi: 10.1557/mrs2000.147
- [11] Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Physics: Condensed Matter. Volume 16. Number=25. 2004. <http://stacks.iop.org/0953-8984/16/i=25/a=R01>
- [12] Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. José M. Albella. CSIC. Madrid, 2003.
- [13] A. L. Dawar, J.C. Joshi. Review. Semiconducting transparent thin films: their properties and applications. Journal of Materials Science 19. 1984. doi: 10.1007/BF00552989.
- [14] Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas empleadas en estructuras electroluminiscentes depositadas por rocío pirolítico ultrasónico. Tesis que para obtener el título de Licenciatura en Física. Jesús González Gutiérrez. Asesor, Juan Carlos Alonso Huitrón. Universidad Nacional Autónoma de México. 2016.
- [15] Edwards, P. P. and Porch, A. and Jones, M. O. and Morgan, D. V. and Perks, R. M. Basic materials physics of transparent conducting oxides. Dalton Trans. 2004. doi: 10.1039/B408864F
- [16] Mryasov, O. N. and Freeman, A. J. Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior. Phys. Rev. B, volume 64, issue 2, 2001. American Physical Society. doi: 10.1103/PhysRevB.64.233111

- [17] Y. C. Lin, T. Y. Chen, L. C. Wang, and S. Y. Lien, Comparison of AZO, GZO, and AGZO thin films TCOs applied for a-Si solar cells, *J. Electrochem. Soc.* 159, H599–H604 (2012).
- [18] Kawazoe Hiroshi, Ueda Kazushige. Transparent Conducting Oxides Based on the Spinel Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, volumen 82. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02247.x
- [19] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. *Vacuum*. Volume 64, Issues 3–4. 2002. doi: 10.1016/S0042-207X(01)00322-0
- [20] M.J Alam, D.C Cameron. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol–gel process. *Thin Solid Films*. Volumes 377–378. 2000. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01369-9
- [21] Fortunato, E. Ginley, D., Hosono, H., & Paine, D. (2007). Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32(3), 242-247. doi: 10.1557/mrs2007.29
- [22] Tadatsugu Minami. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films*. Volume 516, Issue 17. 2008. doi: 10.1016/j.tsf.2007.10.063
- [23] Hayet Benzarouk, Abdelaziz Drici, Mounira Mekhnache, Abdelaziz Amara, Mouhamed Guerioune, Jean Christian Bernède, Hacem Bendjffal. Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP). *Superlattices and Microstructures*. Volume 52, Issue 3. 2012.
- [24] Ma, Tae Young, Lee Soo Chul. Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2000, volumen 11, number 4, pages 305-309. Doi: 10.1023/A:1008925315123
- [25] Minami, T. (2000). New n-Type Transparent Conducting Oxides, *MRS Bulletin*, 25(8), 38-44. doi: 10.1557/mrs2000.149
- [26] Ma Jin, Ji Feng, Zhang De-heng, Ma Hong-lei, Li Shu-ying. Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method. *Thin Solid Films*. Volume 357, Issue 2, 1999. Pages 98-101. Doi: 10.1016/S0040-6090(99)00357-0
- [27] Z.Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q.H. Guo, Y.R. Li. Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol–gel method. *Materials Research Bulletin*. Volume 41, Issue 2. 2006. doi: 10.1016/j.materresbull.2005.08.014
- [28] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh. Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films. *Journal of Crystal Growth*. Volume 287, Issue 1, 2006. Pages 78-84. Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.047
- [29] Z.-C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist. Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films. *Journal of Applied Physics*. Volume 64, number 10. 1988. doi: 10.1063/1.342419
- [30] Z. L. Pei and C. Sun and M. H. Tan and J. Q. Xiao and D. H. Guan and R. F. Huang and L. S. Wen. Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films. *Journal of Applied Physics*. Volume 90, number 7. 2001. doi: 10.1063/1.1398070
- [31] Byeong-Yun Oh, Min-Chang Jeong, Tae-Hyoung Moon, Woong Lee, Jae-Min Myoung, Jeoung-Yeon Hwang, and Dae-Shik Seo. Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays. *Journal of Applied Physics* 99, 124505 (2006). doi: 10.1063/1.2206417

- [32] T.L. Yang, D.H. Zhang, J. Ma, H.L. Ma, Y. Chen. Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron-sputtering. *Thin Solid Films*. Volume 326, issues 1–2, 1998. pages 60-62. Doi: 10.1016/S0040-6090(98)00763-9
- [33] R. Vinodkumar, I. Navas, S.R. Chalana, K.G. Gopchandran, V. Ganesan, Reji Philip, S.K. Sudheer, V.P. Mahadevan Pillai. Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al: ZnO thin films. *Applied Surface Science*. Volume 257, Issue 3, 2010. Pages 708-716. Doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.044
- [34] Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y. The effects of Al doping on the optical constantes of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Mater Sci: Mater Electron* (2008) 19: 704. doi: 10.1007/s10854-007-9386-2
- [35] M.A. Kaid, A. Ashour. Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*. Volume 253, Issue 6. 2007. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.06.045
- [36] Emin Bacaksiz, Serdar Aksu, Salih Yilmaz, Mehmet Parlak, Mustafa Altunbaş. Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. Volume 518, Issue 15. 2010. doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.141
- [37] T Schuler, M.A Aegerter. Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings. *Thin Solid Films*. Volume 351, Issues 1–2, 1999. Pages 125-131. doi:10.1016/S0040-6090(99)00211-4
- [38] Xu Zi-qiang, Deng Hong, Li Yan, Cheng Hang. Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Volume 9, Issues 1–3, 2006. Pages 132-135. doi: 10.1016/j.mssp.2006.01.082
- [39] Jiwen Xu, Hua Wang, Ling Yang, Minghong Jiang, Shuai Wei, Tingting Zhang. Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt. *Materials Science and Engineering: B*. Volume 167, Issue 3. 2010. doi: 10.1016/j.spmi.2012.06.007
- [40] X.Q. Gu, L.P. Zhu, L. Cao, Z.Z. Ye, H.P. He, Paul K. Chu. Optical and electrical properties of ZnO:Al thin films synthesized by low-pressure pulsed laser deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Volume 14, Issue 1, 2011. Pages 48-51. doi: 10.1016/j.mssp.2011.01.003
- [41] Xiaotao Hao, Jin Ma, Deheng Zhang, Tianlin Yang, Honglei Ma, Yingge Yang, Chuanfu Cheng, Jie Huang. Thickness dependence of structural, optical and electrical properties of ZnO:Al films prepared on flexible substrates. *Applied Surface Science*. Volume 183, Issues 1–2. 2001. doi: 10.1016/S0169-4332(01)00582-7
- [42] Jaehyeong Lee, Dongjin Lee, Donggun Lim, Keajoon Yang. Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications. *Thin Solid Films*. Volume 515, Issue 15, 2007. Pages 6094-6098. doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.099
- [43] M.A. Kaid, A. Ashour. Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*. Volume 253, Issue 6.2007. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.06.045
- [44] Benny Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyan. Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition. *Ceramics International*. Volume 32, Issue 5. 2006. doi: 10.1016/j.ceramint.2005.03.029
- [45] S.M. Rozati, Sh. Akesteh. Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique. *Materials Characterization*. Volume 58, Issue 4.2007. doi: 10.1016/j.matchar.2006.05.012
- [46] M.J. Rivera, E.B. Ramírez, B. Juárez, J. González, J.M. García-León, L. Escobar-Alarcón, J.C. Alonso. Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts. *Thin Solid Films*. Volume 605. 2016. doi: 10.1016/j.tsf.2015.11.053

- [47] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduño-Wilches, J.C. Alonso, A. Ortiz. Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties. *Catalysis Today*. Volume 166, Issue 1. 2011. doi: 10.1016/j.cattod.2010.08.005
- [48] Castro Neto, A. H. and Guinea, F. and Peres, N. M. R. and Novoselov, K. S. and Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* Volume 81, issue 1. Pages 109-162, 2009. Doi: 10.1103/RevModPhys.81.109
- [49] Propiedades electrónicas del grafeno sujeto a esfuerzos mecánicos. Tesis que para obtener el título de Físico. Alma Lorena Marcos Naumis. Asesor, Gerardo García Naumis. Universidad Nacional Autónoma de México. 2015.
- [50] Graphene and Its Fascinating Attributes. Swapan K. Pati, Toshiaki Enoki, C. N. R. Rao. World Scientific. 2011.
- [51] Graphene: Status and Prospects. A. K. Geim. *Science*. Vol. 324, Issue 5934, pp. 1530-1534. 2009. doi: 10.1126/science.1158877
- [52] Physics and applications of graphene – experiments. Sergey Mikhailov. Intech. 2011. Pp.120.
- [53] Toshiyuki Kobayashi^{a)}, Masashi Bando, Nozomi Kimura, Keisuke Shimizu, Koji Kadono, Nobuhiko Umezumi, Kazuhiko Miyahara, Shinji Hayazaki, Sae Nagai, Yukiko Mizuguchi, Yosuke Murakami, Daisuke Hobara. [View Affiliations](#) Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Applied Physics Letters*. Volume 102, Issue 2. doi: 10.1063/1.4776707
- [54] Zhao, Jinping and Pei, Songfeng and Ren, Wencai and Gao, Libo and Cheng, Hui-Ming. Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano*. Volume 4, number 9, pages 5245-5252, 2010. doi:10.1021/nn1015506
- [55] Li, Xuesong and Zhu, Yanwu and Cai, Weiwei and Borysiak, Mark and Han, Boyang and Chen, David and Piner, Richard D. and Colombo, Luigi and Ruoff, Rodney S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*. Volume 9, number 12, pages 4359-4363, 2009. doi: 10.1021/nl902623y
- [56] Wang, Xuan and Zhi, Linjie and Müllen, Klaus. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*. Volume 8, number 1, pages 323-327, 2008.
- [57] David Seo, Sanghun Jeon, Sunae Seo, Ihun Song, Changjung Kim, Sungho Park, James S. Harris, U.-In Chung. Fully transparent InGaZnO thin film transistors using indium tin oxide/graphene multilayer as source/drain electrodes. *Applied Physics Letters*. Volume 97, number 17. 2010. doi: 10.1063/1.3490245
- [58] Concepts of modern physics. Arthur Beiser. Mc Graw Hill. Sixth Edition. 2003.
- [59] Producción y caracterización de recubrimientos del sistema Y-Ba-Cu-O producidos por medio de la Técnica de rocío pirolítico. Tesis de maestría en ingeniería, materiales y procesos. Luis Fernando Mornoy Jaramillo. Asesor, Jhon Jairo Olaya Flórez. Universidad Nacional de Colombia. 2009.
- [60] G. Haacke. New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics*. Volume 47, number 9. doi:10.1063/1.323240
- [61] Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. Boletín Sociedad Mexicana de Física, 2006. J. Castañeda Contreras.
- [62] H. Gómez, A. Maldonado, R. Asomoza, E.P. Zironi, J. Cañetas-Ortega, J. Palacios-Gómez. Characterization of indium-doped zinc oxide films deposited by pyrolytic spray with different indium compounds as dopants. *Thin Solid Films*. Volume 293, Issues 1–2. 1997. doi: 10.1016/S0040-6090(96)09001-3

- [63] H. Deng, J.J. Russell, R.N. Lamb, B. Jiang, Y. Li, X.Y. Zhou. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. Volume 458, Issues 1–2. 2004. doi: 10.1016/j.tsf.2003.11.288
- [64] K.T Ramakrishna Reddy, H Gopalaswamy, P.J Reddy, R.W Miles. Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth*. Volume 210, Issue 4. 2000.
- [65] Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultra-delgadas de Al. Tesis que para obtener el título de Licenciatura en Física. Benito Juárez García. Asesor, Juan Carlos Alonso Huitrón. Universidad Nacional Autónoma de México. 2016.
- [66] Jiwen Xu, Hua Wang, Ling Yang, Minghong Jiang, Shuai Wei, Tingting Zhang. Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetonate salt. *Materials Science and Engineering: B*. Volume 167, Issue 3. 2010. doi: 10.1016/j.spmi.2012.06.007
- [67] E.B. Ramírez, M. Bizarro, J.C. Alonso. Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. Volume 548. 2013. doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.003
- [68] Monserrat Bizarro. High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 97, Issues 1–2. 2010. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.03.040
- [69] P Nunes, B Fernandes, E Fortunato, P Vilarinho, R Martins. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. Volume 337, Issues 1–2. 1999. doi: 10.1016/S0040-6090(98)01394-7
- [70] Xu Zi-qiang, Deng Hong, Li Yan, Cheng Hang. Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Volume 9, Issues 1–3. 2006. doi: 10.1016/j.mssp.2006.01.082
- [71] M. Shirodker, V. Borker, C. Nather, W. Bensch, K.S. Rane, Synthesis and structure of tris (acetylacetonato) aluminum (III). *Indian J. Chem.* 49. 2010. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/10727>
- [72] Graphene: Synthesis, characterization, properties and applications. Jian Ru Gong. InTech. 184 pages. 2011.
- [73] Graphene for Transparent Conductors: Synthesis, Properties and Applications. Qingbin Zheng, Jang-Kyo Kim. Springer. 220 pages. 2015.
- [74] Alvin M. Goodman. Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer. *Appl. Opt.* 17, 2779-2787 (1978). doi: 10.1364/AO.17.002779
- [75] Espectroscopía Raman para estudio no destructivo de pigmentos y colorantes. Tesis que para optar por el grado de maestra en ciencia e ingeniería de materiales. María Angélica García Bucio. Asesor, José Luis Ruvalcaba Sil. 2015.
- [76] Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A. Kazuo Nakamoto. Wiley. Sixth Edition. 2009.
- [77] Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth, S., Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* Volume 97, Issue 18. 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401
- [78] Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Hadis Morkoç, Ümit Özgür. Wiley-VCH. 2009

- [79] Física para estudiantes de informática III. Augusto Belendez Vázquez, Carlos Pastor Anton, Agapito Martín García. Escuela Universitaria Politécnica de Alicante. Universidad Politécnica de Valencia. 1990.
- [80] Hall effect in semiconductors. Safa Kasap. Electronic Booklet. Department of Electrical Engineering. University of Saskatchewan. 2001.
<https://pdfs.semanticscholar.org/7d31/77f99edf760e0298b9c17609a206d6ee4397.pdf>
- [81] L. J. van der Pauw, "A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape," Philips Tech. Rev. 20, 220-224. 1958.
http://aki.issp.u-tokyo.ac.jp/okano/WalWiki/etc/VDP_PTR_20_220.pdf
- [82] L. J. van der Pauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes. Philips Res. Repts. 13, 1-9. 1958.
http://aki.issp.u-tokyo.ac.jp/okano/WalWiki/etc/VDP_PRR_13_1.pdf
- [83] Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades ópticas y eléctricas de materiales moleculares. Tesis que para obtener el grado de maestro en ciencia e ingeniería de materiales. Arturo Rodríguez Gómez. Tutora, María Elena Sánchez Vergara. Universidad Nacional Autónoma de México. 2009.
- [84] B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company. 1956.
- [85] Propiedades de aislamiento eléctrico del óxido ternario ZrAlO preparado por rocío pirolítico. Tesis que para obtener el grado de doctor en ciencia e ingeniería de materiales. Monserrat Bizarro Sordo. Tutor, Armando Ortiz Rebollo. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007.
- [86] Microscopía electrónica. Una visión del microcosmos. Miguel José Yacamán, José Reyes Gasga Fondo de cultura económica. 1998.
- [87] Pramod S. Patil. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. Materials Chemistry and Physics. Volume 59, Issue 3.1999. doi: 10.1016/S0022-0248(99)00868-4
- [88] Tadashi Arij, Akira Kishi. The effect of humidity on thermal process of zinc acetate, Thermochemica Acta. Volume 400, Issues 1–2. 2003. doi: 10.1016/S0040-6031(02)00487-2
- [89] J. C. Viguíé, J. Spitz. Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures. J. Electrochem. Soc. 1975 volume 122, issue 4, 585-588. doi: 10.1149/1.2134266