



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE FÍSICA

**EFFECTO DE SUSTRATOS DE SAL VS VIDRIO Y DEL TIEMPO DE DEPÓSITO EN  
LA MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO  
CON ALUMINIO, MEDIANTE ROCIO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO**

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
GERALDINE ANTARES MERCURI LÓPEZ GANEM

TUTOR PRINCIPAL:  
DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ  
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:  
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DR. JOSÉ REYES GASGA  
INSTITUTO DE FÍSICA

CD. UNIVERSITARIA, CDMX  
MAYO, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

A la memoria de mi abuelita, Aurora Ganem Torres (1918-2016)  
y de mi mamá, Arcelia López Ganem (1952-1994)

## Agradecimientos

En primera instancia, agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con CVU: 894327, por haberme dado la oportunidad de estudiar el Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales.

Mi gratitud también, al Instituto de Investigación en Materiales (IIM) y al Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Al Laboratorio de Fotónica de Silicio del IF, donde realicé el crecimiento de las películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio y al Laboratorio Central de Microscopía (LCM-IFUNAM), donde obtuve las micrografías para el análisis de las películas. Así mismo, externo mi agradecimiento a su personal, en especial al Fís. Roberto Hernández Reyes, encargado del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, encargado del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), al Arq. Diego Armando Quintero Vargas, encargado de la preparación de muestras (LCM) y a la Oficial administrativa del mismo, Srta. Verónica Durán Santiago.

A mi Asesor y Comité Tutor, por igual: Dr. Arturo Rodríguez Gómez, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón y al Dr. José Reyes Gasga, por su guía para la realización de esta tesis.

A los Técnicos Académicos: Fís. Edilberto Hernández Juárez, por su apoyo para crecer el monocristal puro de sal (NaCl), para la obtención de los sustratos de NaCl, donde crecí las películas delgadas realizadas para la presente investigación, y a Pablo López Arriaga, por facilitar la adquisición de algunos materiales.

También, mi especial agradecimiento al M. en C. Iván Ricardo Cisneros Contreras, quien tuvo la gentileza de enseñarme a usar la Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU) así como el proceso de limpieza de los sustratos de vidrio (SiO<sub>2</sub>).

Asimismo, agradezco el financiamiento que se me otorgó para la realización de esta tesis a los proyectos: (a) Investigación Científica Básica SEP—CONACYT 2016 con número: 283492 y (b) PAPIIT-UNAM número: IN109020.

A los miembros de mi Jurado de Tesis: Dr. Mayo Villagrán (Presidente), Dr. Arturo Rodríguez Gómez (Primer vocal), Dra. Susana Orozco Segovia (Segundo Vocal), Dr. Alejandro Valderrama Zaldívar (Tercer vocal), y Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa (Secretario), por sus valiosas correcciones para defender la presente.

Por supuesto, a mis excompañeros de Maestría, en especial a: Azarhel Cruz López, Carolina Fierro Castro, Luis Bravo Calderón y Ricky Frank López Santiago.

## Abstract

This present research studies the substrate and deposit time influence on the morphology of aluminum doped zinc oxide (ZnO: Al) thin films, whose properties are similar to indium tin oxide (ITO), since, unlike the indium that makes up this material, it is not scarce in nature and has no high levels of toxicity.

For this synthesis, the Technique of Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) was used, as it not only allows to obtain thin films with good optical and electronic properties, but also has important economic advantages, such as: low production costs (not requiring vacuum systems) and the possibility of synthesizing films at low temperatures, compared to those required by other techniques.

The general objective of this research was to deposit ZnO: Al (AZO) thin films by RPU on glass and salt substrates to study the growth of films on the salt substrates, this being the hypothesis of the present work in order to great the influence of deposit time ( $t_d$ ) alone on the morphological properties of the films.

The films were synthesized with the following optimized deposit parameters: substrate temperature  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ , carrier gas  $g_c = 3431\text{ ml/min.}$  and director gas  $g_d = 288\text{ ml/min.}$ , using a solution composed of chemical precursors: dihydrate zinc acetate and aluminum acetylacetonate, both with molarity  $M = 0.2\text{ M}$ , and a solvent composed of: anhydred methanol, deionized water and acetic acid.

From films deposited on NaCl substrates, microscopy by scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) were obtained to analyze their morphological properties, as well as to confirm their crystallinity. With these results, it was found that between  $t_d = 1\text{ min.}$  and  $t_d = 3\text{ min.}$ , the films revealed increasingly defined granular growths in the form of orthogonal "rice" with each other, and from a  $t_d = 4\text{ min.}$ , grains began to form in hexagonal shapes, until they were defined with hexagonal columnar-shaped growths from  $t_d = 6\text{ min.}$  to  $t_d = 7\text{ min.}$  In addition, by SEM its thicknesses were obtained, which ranged from about 100 - 200nm. The films were also characterized by interpreting their electron diffraction patterns obtained by Digital Micrograph, confirming type structure hexagonal wurtzite with preferential growth in (002). Finally, the hypothesis was verified, concluding that by USP it is possible to synthesize films on NaCl substrates, with good morphological properties and low  $t_d$  with respect to the times required to coat glass substrates ( $\text{SiO}_2$ ), such as: thickness, shape and grain size, managing to optimize the precursor solution, nitrogen gas, as well as it is done without the cleaning treatment required to prepare  $\text{SiO}_2$  substrates before deposits.

## Resumen

La presente investigación estudia la influencia del sustrato y del tiempo de depósito en el crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO: Al), mediante la técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico (RPU). El ZnO: Al, es un semiconductor que posee propiedades similares a las del óxido de indio - estaño (ITO), imprescindible en la industria fotovoltaica y microelectrónica, con las ventajas de que sus constituyentes químicos no son tóxicos y abundan en la corteza terrestre, a diferencia de las propiedades del indio, principal componente del ITO.

El objetivo general de esta investigación fue estudiar el crecimiento morfológico de películas delgadas de ZnO: Al (AZO) sobre sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ) y sal (NaCl), por RPU, para indagar la influencia de los sustratos de NaCl y de la variación del tiempo de depósito  $t_d$ , en las propiedades morfológicas de las películas.

Para la síntesis de estas películas se empleó RPU, ya que además de permitir crecer películas delgadas con buenas propiedades ópticas y electrónicas, cuenta con importantes ventajas económicas, como son: bajos costos de producción (al no requerir sistemas de vacío) y posibilidad de sintetizar películas a temperaturas relativamente bajas.

Para el depósito de las películas se emplearon los siguientes parámetros optimizados: temperatura de sustrato  $T \cong 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , flujo de gas de arrastre  $g_a = 3431 \text{ mL/min.}$  y flujo de gas director  $g_d = 288 \text{ mL / min.}$  (usando gas nitrógeno de ultra alta pureza) y una solución compuesta por los precursores químicos: acetato de zinc dihidratado y acetilacetato de aluminio, ambos con molaridad  $M = 0.2 \text{ M}$ , y un disolvente compuesto por: metanol anhídrido, agua desionizada y ácido acético.

De las películas depositadas sobre sustratos de NaCl, se obtuvieron micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) para estudiar sus propiedades morfológicas, así como para confirmar su cristalinidad, respectivamente. Se encontró que para  $t_d = 1 \text{ min.}$  y  $t_d = 3 \text{ min.}$ , las películas tuvieron crecimientos granulares en forma de “arroses” ortogonales entre sí, cada vez más definidos, en  $t_d = 4 \text{ min.}$ , se observaron granos hexagonales, hasta definirse como columnares hexagonales en  $t_d = 6 \text{ min.}$  y  $t_d = 7 \text{ min.}$  Los espesores de las películas crecidas sobre NaCl obtenidos por SEM, oscilaron entre  $100 \text{ nm} - 200 \text{ nm}$ , aprox. Para la obtención de los planos cristalográficos a partir de las micrografías TEM, se empleó Digital Micrograph, confirmando estructura tipo wurtzita hexagonal y crecimiento preferencial en el plano (002). Finalmente, se verificó que sí es posible sintetizar películas de AZO sobre sustratos de NaCl, por RPU, con buenas propiedades morfológicas: espesor, forma y tamaño de grano, así como bajos  $t_d$ , respecto a los requeridos para depositar películas de AZO por RPU sobre los sustratos de  $\text{SiO}_2$ , consiguiendo optimizar la solución precursora, el gas nitrógeno, así como prescindir del tratamiento de limpieza requerido para los sustratos de  $\text{SiO}_2$ .

# Contenido

INTRODUCCIÓN .....	8
<b>1 JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS .....</b>	<b>11</b>
1.1 JUSTIFICACIÓN .....	11
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	11
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	11
1.4 HIPÓTESIS .....	12
<b>2 MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>13</b>
2.1 TEORÍA DE BANDAS .....	13
2.2 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE CCT.....	16
2.2.1 Pulverización catódica .....	17
2.2.2 Deposición por vapores químicos.....	17
2.2.3 Rocío pirolítico .....	18
2.2.4 Crecimiento de solución química.....	19
2.3 ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO (RPU).....	19
2.3.1 Descripción del RPU.....	19
2.3.2 Procesos del RPU .....	21
2.3.3 Parámetros de depósito de películas delgadas de ZnO: Al por RPU.....	22
2.3.4 Concentración de la solución precursora .....	23
2.3.5 Preparación de la solución precursora.....	24
2.4 PROPIEDADES ÓPTICAS ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES.....	24
2.4.1 Óxido de zinc.....	26
2.5 APLICACIONES DE LOS CONTACTOS CONDUCTORES TRANSPARENTES (CCT) .....	27
2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	28
2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	29
<b>3 ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>32</b>
3.1 ANTECEDENTES RELEVANTES DE LOS TCO .....	32
3.1.1 Películas delgadas como contactos conductores transparentes (CCT).....	32
3.1.2 Los óxidos conductores transparentes (TCO) como CCT.....	32
3.1.3 Los TCOs y sus propiedades optoelectrónicas .....	32
3.1.4 Aplicaciones de los TCO .....	33
3.2 APLICACIONES DEL AZO.....	33
3.3 ANTECEDENTES RELEVANTES DE PELÍCULAS DELGADAS DE AZO.....	33
<b>4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>36</b>
4.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS .....	36
4.1.1 Preparación de sustratos.....	36
4.1.2 Preparación de la solución precursora.....	39
4.1.3 Equipo de depósito por rocío pirolítico ultrasónico (RPU).....	40
4.1.4 Parámetros de depósito.....	46

4.2	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	48
4.2.1	<i>Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM)</i> .....	48
4.2.2	<i>electrónico de barrido (HRSEM)</i> .....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>53</b>
5.1	EXPERIMENTOS PRELIMINARES.....	53
5.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS SOBRE LOS SUSTRATOS DE VIDRIO.....	55
5.2.1	<i>Evaluación morfológica por HRSEM de las muestras depositadas sobre SiO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de depósito</i> .....	55
5.2.2	<i>Cristalinidad de las muestras depositadas sobre SiO<sub>2</sub>, por HRTEM</i> .....	57
5.2.3	<i>Discusión de resultados</i> .....	59
5.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS SOBRE LOS SUSTRATOS DE SAL (NaCl).....	60
5.3.1	<i>Evaluación morfológica de las muestras por HRSEM, en función del tiempo de depósito</i> .....	60
5.3.2	<i>Cristalinidad por HRTEM, de las muestras depositadas sobre NaCl</i> .....	67
5.3.3	<i>Discusión de resultados</i> .....	75
5.4	VENTAJAS DEL NaCl EN EL CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE AZO .....	76
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>77</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>80</b>

## Introducción

En las últimas décadas, la demanda de los óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés) se ha incrementado, especialmente en el desarrollo tecnológico de algunos dispositivos electrónicos, tales como en tecnología portátil y/o flexibles, pantallas táctiles, ventanas inteligentes, iluminación OLED, celdas solares y transistores. Algunas aplicaciones relevantes son: ventanas electrocrómicas, películas delgadas fotovoltaicas, transistores a base de óxido, control solar de baja emisión y bajo consumo, computadoras con mejor resolución de pantalla, ferroeléctricos, piezoeléctricos, termoeeléctricos, dispositivos optoelectrónicos, superconductores de detección de gas y televisores de pantalla plana que incluyen LCD, plasma y OLED, que requieren cada vez mejor calidad de imagen y mayor tamaño de pantalla [1] [2] [3].

Es importante mencionar que los TCO se encuentran integrados en diversos materiales tales como: semiconductores, compuestos orgánicos moleculares y poliméricos, cerámica, vidrio, metal y plástico, siendo necesario continuar trabajando en la mejora de su rendimiento, procesabilidad y morfología [1] [3] [4].

Por otro lado, la creciente actividad científica de los TCO, ha dado lugar a la síntesis de nuevos materiales de tipo n y de tipo p, así como a materiales compuestos TCO y a un mayor conjunto de herramientas teóricas y de modelado, para comprender y predecir su comportamiento. Su estudio, ha sido principalmente empírico a lo largo de los últimos 30 años, con variantes de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>. Un hecho importante es que, a pesar de un prolongado periodo de su aplicación, aún no existe una comprensión teórica completa de estos materiales ni la posibilidad de predecir de forma fiable las propiedades de nuevos materiales. Esto ha sido enfatizado por la aparición de materiales amorfos de TCO de óxidos metálicos mixtos, tipificados por el In-Zn-O amorfo, donde ni siquiera se comprende la física básica del transporte [4].

Hasta aquí un breve panorama sobre los TCO, pero ¿qué los caracteriza? Básicamente, una combinación de una buena conductividad eléctrica y alta transparencia a la luz visible; es decir, una baja resistividad eléctrica alrededor de  $10^{-2} - 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ , y una alta transparencia óptica  $T \geq 80\%$ , en la región del espectro visible,  $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$  [2] [5] [6] [1].

En relación a la producción de TCOs, se utilizan varios materiales, tales como óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), óxido de indio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de zinc (ZnO) con diferentes dopantes, destacando el óxido de indio estaño (ITO) como el más empleado en la industria fotovoltaica y electrónica. Sin embargo, debido a la combinación de las propiedades antes mencionadas, su demanda en la industria alerta de un posible agotamiento de reservas de indio en el corto plazo, principal componente del ITO. En consecuencia, esto ha impactado en su costo de fabricación, siendo cada vez mayor [7] [8], lo que justifica la importancia de continuar investigando los TCOs, con el fin de contar con alternativas viables al ITO. En este contexto, muchas investigaciones han buscado alternativas al ITO [5] [9]. Entre estas alternativas destacada el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al o AZO) por su baja toxicidad, bajo costo de producción y buena estabilidad química, además de que el dopaje de Al en el

ZnO disminuye su resistividad eléctrica. Adicionalmente, el AZO se puede sintetizar sobre diferentes tipos de sustrato mediante diversas técnicas, como: deposición de capa atómica [10] [11] ablación por láser pulsado [12] (PLD, por sus siglas en inglés) [11] [13], deposición electroquímica [11] [14] y pulverización catódica (sputtering por su designación en inglés) [3] [15] [16] recubrimiento por centrifugación (spin coating), sol-gel [17], rocío pirolítico neumático (PSP, por sus siglas en inglés) y rocío pirolítico ultrasónico (RPU) [2]. Las técnicas de sputtering y PLD, tienen la desventaja de usar sistemas de vacío por lo que son técnicas costosas [6] [3], mientras que las técnicas de sol-gel, recubrimiento por centrifugación y rocío pirolítico ultrasónico, no requieren sistemas de vacío [12], por su parte la técnica RPU, requiere de temperaturas relativamente bajas para conseguir películas con buenas propiedades ópticas y para ser aplicables como contactos conductores transparentes, por lo que se decidió llevar a cabo la metodología de la presente investigación mediante RPU.

El enfoque de la presente tesis fue estudiar la influencia del tipo de sustrato (sal versus vidrio) y del tiempo de depósito en las propiedades estructurales y morfológicas de películas de AZO crecidas por RPU a temperatura de sustrato de 350 °C para verificar la hipótesis:

“Es posible crecer, de manera reproducible, películas de AZO, sobre sustratos de sal, mediante la técnica RPU”, ya que en la literatura en la síntesis de películas de AZO por RPU, no se ha discutido el efecto de sustratos de NaCl en las propiedades de dichas películas.

En resumen, el ITO es el principal TCO en la industria de la tecnología de dispositivos electrónicos, que se caracteriza por poseer una combinación de propiedades optoelectrónicas de alta transmitancia y baja resistividad eléctrica, pero que se ha encarecido debido a la escasez generada por su creciente demanda en las últimas décadas y cuyo grado de toxicidad es alto, además de poseer una conductividad insuficiente en dispositivos de alta intensidad [18] por lo que es urgente tener una alternativa sin estas desventajas, siendo a la fecha el ZnO: Al (AZO), el más viable [6] [12]. En este sentido, la presente tesis pretende ser una contribución al estudio de los TCO, en específico del AZO. A continuación, se presenta una breve descripción sobre los 4 Capítulos que conforman la presente investigación:

El **Capítulo 1**, presenta los objetivos e hipótesis de esta investigación. El **Capítulo 2** es el Marco Teórico, que se divide en 7 secciones: La **primera sección** expone la teoría de bandas. La **segunda sección** expone brevemente las técnicas de depósito más empleadas para obtener contactos conductores transparentes basados en AZO e incluye la descripción de la técnica RPU, la cual fue empleada para el depósito de las películas de AZO. La **tercera sección** expone los parámetros de depósito optimizados requeridos para sintetizar películas delgadas de AZO por RPU. La **cuarta sección** presenta las bases de la física de los TCO basados en óxido de zinc, tales como su estructura atómica, sus propiedades ópticas, electrónicas y estructurales. La **quinta** menciona brevemente las aplicaciones más relevantes de los TCO basados en AZO. La **sexta y séptima**, se enfoca en una breve descripción de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) utilizadas para la caracterización morfológica y estructural de las películas realizadas. El **Capítulo 3** es un

breve estado del arte de los TCO basados en AZO. En la **primera sección** se contextualiza brevemente a los óxidos conductores transparentes en la física del estado sólido y se mencionan las aplicaciones más relevantes en un contexto tecnológico. La **segunda sección** trata acerca de las aplicaciones actuales. La **tercera sección** expone brevemente los antecedentes relevantes. El **Capítulo 4**, corresponde a la Metodología Experimental empleada para depositar las películas de AZO, la preparación de los sustratos empleados, los parámetros de depósito y la preparación de la solución precursora. Se explica cómo se prepararon las muestras de AZO depositadas sobre los sustratos de vidrio y sobre los sustratos de sal, para su posterior análisis en TEM y SEM. Posteriormente, en el **Capítulo 5** se presentan las imágenes de TEM y SEM más representativos de toda la fase experimental con sus respectivos planos cristalográficos para confirmar cristalinidad, así como para estudiar la influencia del tiempo de depósito y del tipo de sustrato en sus propiedades morfológicas. Finalmente se exponen las conclusiones que de este análisis derivan.

# 1 Justificación, objetivos e hipótesis

## 1.1 Justificación

El óxido de indio estaño (ITO) es un semiconductor de fundamental importancia para la industria fotovoltaica y microelectrónica. Lo anterior, se debe a que exhibe, de manera simultánea, alta transmitancia óptica ( $T \geq 80\%$ ) y bajas resistividades eléctricas que oscilan en el rango ( $10^{-2} - 10^{-3}$ )  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Sin embargo, la creciente demanda de indio y su relativa escasez en la corteza terrestre, ha derivado en que sus costos de producción sean cada vez más altos. Además, estudios recientes [19] [20] [21] [22] indican que la extracción y recuperación del indio es un proceso contaminante y ciertamente tóxico. [19] Por ello, múltiples autores [6] [12] [23] señalan que el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) podría ser un excelente sustituto para el ITO, ya que posee propiedades optoelectrónicas similares a las del ITO, con las ventajas de que el zinc, es abundante en la corteza terrestre y no presenta niveles de toxicidad significativos. Sin embargo, se ha reportado que los espesores de las películas de AZO son superiores a los del ITO, por lo tanto, se está investigando su estructura para tratar de reducir sus espesores, ya que sus propiedades estructurales están relacionadas con las propiedades optoelectrónicas. No obstante, hay un problema importante: generalmente el AZO se deposita sobre sustratos de vidrio, cuarzo y silicio, cuya estructura, dificulta su caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Por lo tanto, en este trabajo hemos depositado AZO sobre NaCl para identificar las características de este sustrato, y su influencia en el crecimiento y las propiedades estructurales de las películas de AZO.

## 1.2 Objetivo general

Sintetizar películas delgadas de AZO sobre la superficie de sustratos de vidrio y sustratos de sal por medio de RPU, para estudiar la influencia de la variación del tiempo de depósito y de la sal en la morfología y la estructura de las películas.

## 1.3 Objetivos específicos

1. Sintetizar películas delgadas de AZO sobre sustratos de vidrio y sobre sustratos de sal, mediante RPU, en función de la variación del tiempo de depósito, para estudiar la influencia de este parámetro en la morfología de las películas.
2. Caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) las películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) depositadas sobre la superficie de sustratos de sal y sobre sustratos de vidrio a temperatura de sustrato  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$  por RPU, para estudiar la influencia del tipo de sustrato en la morfología de las películas.

## 1.4 Hipótesis

1. Es posible sintetizar, de manera reproducible, películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), sobre la superficie de sustratos de sal (NaCl), mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) para facilitar la caracterización de las películas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).
2. El tiempo de depósito y el tipo de sustrato sobre el cual crece una película delgada de AZO tiene influencia considerable en sus características nanoestructurales finales.

## 2 Marco teórico

### 2.1 Teoría de Bandas

Para entender los fenómenos de conductividad térmica y eléctrica de los materiales sólidos desde el punto de vista energético, existen dos enfoques que se basan en la teoría de bandas: la teoría de Bloch y teoría de enlace de valencia, desarrollada por W. Heitler (1904-1981) y F. London (1900-1954).

La teoría de Bloch describe las interacciones entre los electrones como un “potencial de electrón efectivo”. Así el movimiento de los electrones obedece la ecuación de Schrödinger para un electrón independiente, sujeto a un potencial reticular en el cristal. Tales electrones son conocidos como electrones de Bloch [24].

La teoría del enlace de valencia intenta explicar cómo dos átomos se enlazan entre sí, buscando una interpretación para los enlaces covalentes con base en la superposición de orbitales atómicos y el apareamiento de electrones con espines opuestos. Sus postulados son:

la superposición de dos orbitales de valencia medio llenos de dos átomos diferentes da como resultado la formación del enlace covalente. La superposición hace que aumente la densidad de electrones entre dos átomos enlazados. Esto le da la propiedad de estabilidad a la molécula.

En caso de que los orbitales atómicos posean más de un electrón desapareado, se puede formar más de un enlace y los electrones emparejados en la capa de valencia no pueden participar en la formación de dicho enlace.

3) Un enlace covalente es direccional. Dicho enlace también es paralelo a la región de orbitales atómicos superpuestos.

4) Basado en el patrón de superposición, hay dos tipos de enlaces covalentes: enlace sigma y enlace pi. El enlace covalente formado por superposición lateral de orbitales atómicos se conoce como enlace pi, mientras que el enlace formado por superposición de orbitales atómicos a lo largo del eje entre núcleos se conoce como enlace sigma [25].

El concepto de banda de energía permite comprender varias propiedades de los sólidos. Para entender fácilmente el concepto, supongamos que se tiene una gran cantidad  $N$  de átomos idénticos suficientemente distanciados entre sí, como para que sus interacciones sean despreciables. Cada átomo tiene el mismo diagrama de energía. Se puede trazar un diagrama de niveles de energía para todo el sistema.

Ahora si imaginamos que los átomos están uniformemente cercanos entre sí, debido a las interacciones eléctricas y el principio de exclusión de Pauli, las funciones de onda se comienzan a distorsionar, en especial, las de los electrones de valencia. Las energías correspondientes también se desplazan, algunas hacia arriba y otras hacia abajo, en cantidades variables, a medida que las funciones de onda del electrón de valencia se vuelven menos

localizadas y se extienden sobre cada vez más átomos. Entonces, los estados de valencia que antes producían un estado en el *sistema*, con un nivel definido de energía que podía dar cabida a  $N$  electrones, ahora producen una *banda* que contiene  $N$  niveles muy cercanos. De ordinario,  $N$  es muy grande, del orden del número de Avogadro por lo que podemos considerar con exactitud que los niveles forman una distribución *continua* de energías dentro de una banda. Entre bandas de energía adyacentes hay espacios o regiones prohibidas, donde *no* hay niveles de energía permitidos. Los electrones internos de un átomo se afectan mucho menos por los átomos cercanos que los electrones de valencia, y sus niveles de energía permanecen relativamente definidos.

### Aislantes, semiconductores y conductores

La naturaleza de las bandas de energía determina si el material es aislante, semiconductor o conductor. En particular, lo que importa es el grado con que los estados de cada banda estén ocupados, y la distancia, o *intervalo vacío de energía*, que haya entre bandas adyacentes. Un factor crucial es el principio de exclusión que establece que sólo un electrón puede ocupar determinado estado mecánico-cuántico.

En los semiconductores y en los aislantes, la banda de valencia no se solapa con la de conducción. Hay una zona intermedia llamada banda prohibida. En los semiconductores, como el Silicio o el Germanio, el ancho de banda prohibida no es muy grande y los electrones con suficiente energía cinética pueden pasar a la banda de conducción, por esa razón, los semiconductores conducen la electricidad mejor. Sin embargo, en los aislantes la banda de conducción está siempre vacía, ya que la banda prohibida es tan ancha que ningún electrón puede saltarla.

En los aislantes, a temperatura del cero absoluto, la banda de valencia está totalmente llena de electrones, pero la banda de conducción está totalmente vacía; es decir, no hay electrones en sus estados. Para cualquier temperatura mayor al cero absoluto, hay probabilidad de que salten los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, debido a la energía adquirida por movimientos térmicos. Sin embargo, en un aislante la energía entre las bandas de valencia y de conducción pueden ser de 5 eV o más, y en condiciones normales, esa energía térmica no está disponible. Por consiguiente, pasa poca o nula cantidad de corriente como respuesta a un campo eléctrico externo aplicado, y en consecuencia, las conductividades eléctricas y térmicas son casi nulas, sin embargo, si se somete a un campo eléctrico suficientemente grande; a esto se le llama *ruptura del dieléctrico*. Si el campo eléctrico es del orden de  $10^{10}$  V/m, hay una diferencia de potencial de algunos volts en una distancia comparable a los tamaños atómicos. En este caso, el campo puede efectuar el trabajo suficiente sobre un electrón de valencia para impulsarlo a cruzar el intervalo vacío de energía y penetrar en la banda de conducción. En la práctica, la ruptura del dieléctrico se presenta con campos mucho menores que  $10^{10}$  V/m, por las imperfecciones en la estructura de un aislante.

En los semiconductores, la estructura de bandas de energía es similar a la de un aislante; ya que en el cero absoluto, tiene una banda de conducción vacía arriba y una banda de valencia llena, sin embargo, la banda prohibida es mucho más estrecha que la de un aislante, por lo tanto, al aumentar la temperatura circundante, su brecha se puede cerrar, provocando que los

electrones de la banda de valencia puedan atravesar la banda prohibida y llegar a la banda de conducción. A medida que aumenta la temperatura de un semiconductor, la población de electrones en la banda de conducción aumenta con gran rapidez, y también su conductividad eléctrica. Además, los semiconductores al tener un espacio tan estrecho entre las bandas de valencia y conducción, también pueden sufrir un aumento drástico de su conductividad mediante la presencia de un porcentaje pequeño de material dopante. Por ejemplo, el dopaje de Al genera un electrón libre en la banda de conducción, que se puede considerar como un polarón (un electrón y un campo de deformaciones asociado) de electrones de gran radio que aumenta la conductividad eléctrica de tipo n en el cristal de acuerdo con datos experimentales conocidos.

En los conductores, que son generalmente metales, la banda de valencia y la banda de conducción, a diferencia de los aislantes, no tienen espacio entre sí; es decir, no tienen banda prohibida, de manera que su estructura electrónica permite el paso de corriente eléctrica a temperaturas relativamente bajas o a temperatura ambiente, y su resistividad resulta ser muy baja. Los electrones de valencia en un átomo, son los que se encuentran en el nivel externo más energético y permiten el entrelazamiento atómico en los compuestos o entre átomos del mismo tipo en una molécula o un cristal. Por otro lado, los electrones de conducción son los que se han promovido a niveles energéticos vacíos, lo que permite mayor movilidad y, en consecuencia, el origen de corrientes eléctricas.

Clasificación de los semiconductores:

Semiconductores intrínsecos. Son materiales puros cuya cantidad de vacancias o huecos en su banda de valencia - debido a la salida de electrones- es igual a la cantidad de electrones presentes en la banda de conducción de dicho material.

Semiconductores extrínsecos. Son materiales intrínsecos sometidos a un proceso de impurificación o dopaje, con el fin de aumentar su conductividad. Este proceso consiste en introducir átomos de otros elementos químicos a la red cristalina de dicho material intrínseco. Dependiendo de la naturaleza de la impureza, se puede tratar de un semiconductor tipo p o uno tipo n. 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 defectos por ausencia de electrones (huecos) en la red cristalina. A este material, también se le conoce como “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, permitiendo que estos sean trasladados fácilmente a la banda de conducción, desplazándose a través de la red cristalina, aumentando la conductividad del material. De ese modo, el material tipo n se denomina también “donador de electrones”.

Un parámetro importante en la Teoría de Bandas es el Nivel de Fermi, la parte superior de los niveles de energía de electrones disponibles a bajas temperaturas. La posición del nivel de Fermi con relación a la banda de conducción es un factor crucial para determinar las propiedades eléctricas (ver fig. 2-1.).

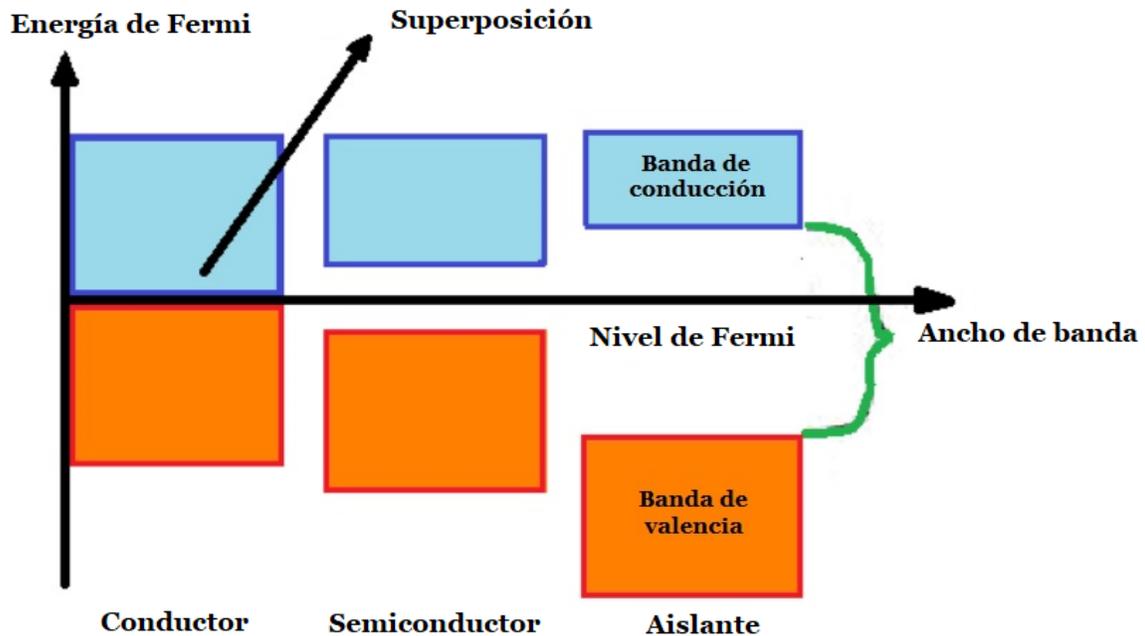


Fig. 2-1 Energía de Fermi en función del ancho de banda de los materiales conductores, semiconductores y aislantes.

## 2.2 Técnicas de depósito de CCT

Existen varias técnicas para depositar óxidos conductores transparentes (TCO), tales como: óxido de estaño (TO) dopado con antimonio (ATO) o flúor (FTO), óxido de indio estaño (ITO), óxido de zinc (ZO) dopado con indio (IZO) y estanato de cadmio (CTO). Dado que el transporte eléctrico y óptico en estas películas depende fuertemente de su microestructura, estequiometría y la naturaleza de las impurezas presentes, cada técnica de depósito con sus parámetros asociados produce películas de diferentes propiedades [26].

Dependiendo de la técnica de depósito empleada, el sustrato puede tener una influencia significativa en las propiedades de las películas. Los sustratos de vidrio se utilizan con mayor frecuencia. Los procesos a baja temperatura, como el sputtering de magnetrones, el sputtering de haz de iones y el chapado reactivo de iones, permiten la deposición de las películas de óxido en sustratos poliméricos, tales como plástico, mylar y poli(etileno-teretalato) [27] [28]. El coeficiente de expansión térmica del sustrato afecta las propiedades eléctricas de estas películas, especialmente en procesos de enfriamiento como la pulverización y la inmersión. También se ha demostrado que el coeficiente de expansión térmica afecta a la orientación preferida de los cristales en las películas de óxido de zinc (ZnO) [26].

Las técnicas más comúnmente usadas son: evaporación, evaporación reactiva, evaporación reactiva oxidativa, evaporación reactiva activada y evaporación directa, sputtering, deposición por vapor químico y rocío pirolítico [26] [3] [16].

A continuación, se discuten estas técnicas en función de sus respectivos parámetros asociados, tales como la tasa de evaporación, la temperatura del sustrato, la distancia del sustrato al origen y la presión parcial de oxígeno, para la producción de películas basadas en óxido de zinc (ZnO) [26].

### 2.2.1 Pulverización catódica

La pulverización catódica o sputtering, es una de las técnicas 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. Las variantes más empleadas de esta técnica son de corriente directa (d.c. sputtering) y el de radiofrecuencia (r.f. sputtering) [3] [26].

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, dando lugar a la eyección de los átomos cuando la energía transferida es suficiente para superar la energía local de enlace [3] [26].

Las condiciones típicas para producir películas de óxido de zinc por sputtering, requieren una mezcla de gas reactivo Ar: O<sub>2</sub> (1:1) d.c. con una presión de argón y oxígeno de 10<sup>-2</sup> Torr y (3-4) 10<sup>-5</sup> Torr, respectivamente, una tasa de flujo de argón de 20 cm<sup>3</sup> min.<sup>-1</sup> a temperatura y presión estándar y una temperatura de sustrato de 450°C. La tasa de deposición es generalmente en el rango 100 – 200 Å min.<sup>-1</sup> [3] [26].

### 2.2.2 Deposición por vapores químicos

La deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), consiste en una reacción superficial, sobre una superficie sólida, que implica una o más especies de reacción gaseosa. Los óxidos metálicos generalmente se depositan mediante la vaporización de un compuesto metálico adecuado (que es volátil, térmicamente estable a una temperatura lo suficientemente alta como para producir una presión de vapor adecuada y térmicamente inestable a temperaturas más altas de criterios de deposición generalmente cumplidos por compuestos organometálicos) y su oxidación in situ con O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o argón se utilizan generalmente como gases portadores [26].

Películas delgadas de ZnO han sido depositadas por CVD por la oxidación de propionato de zinc o dietil zinc [26].

Los principales parámetros de depósito son: el flujo de gas, la composición del gas, la temperatura de sustrato y la geometría del aparato de la deposición. La tasa de deposición depende principalmente de la tasa del flujo de gas y de la temperatura del sustrato. La

conductividad de las películas decrece con el incremento de la concentración de  $O_2$  y  $H_2O$ . La temperatura del sustrato está generalmente en el rango de 350 a 400 °C [18]. Altas temperaturas pueden favorecer la cristalinidad y aumentar el tamaño de grano resultando en altas movilidades. La geometría del sistema de la deposición es de mayor importancia, especialmente para aplicaciones a gran escala de producción industrial [26].

### 2.2.3 Rocío pirolítico

El rocío pirolítico consiste en rociar una solución usualmente acuosa que contiene sales solubles de los átomos constituyentes de precursores químicos sobre sustratos a temperatura conocida para asegurar la vaporización de los reactivos antes de que sufran una reacción heterogénea en el sustrato. Varios trabajos han reportado usar temperaturas alrededor 200 - 500 °C [26] [29], donde la reacción de hidrólisis está involucrada. Para que el proceso se clasifique como CVD, depende de si las gotas líquidas se vaporizan antes de llegar al sustrato o de si reaccionan sobre él después de rociarse. La técnica es muy sencilla y adaptable para la producción de recubrimientos de gran superficie para aplicaciones industriales. Se emplean varias geometrías de configuraciones de pulverización, incluyendo un arreglo en el que se evita que las gotas más grandes y los precipitados en fase gaseosa lleguen al sustrato, lo que resulta en películas de mejor calidad.

Películas de ZnO y AZO han sido depositadas por esta técnica, usando  $ZnCl_2$  o  $Zn(CH_3COO)_2$ . Las películas depositadas con la solución de acetato revelan mejores propiedades ópticas. El dopaje de aluminio o indio en estas películas se logra por adición de cloruro. El agua es el agente oxidante más común y ayuda a diluir la solución por adición de etanol o en algunos casos metanol, propanol o acetato de butilo. Estos solventes tienen altas volatilidades y bajas tensiones superficiales. La adición de pequeñas cantidades milimétricas de HCl o  $CH_2COOH$  mejora la calidad de las películas. El  $N_2$  o el  $O_2$ , argón o aire son generalmente usados como gases de transporte y producen resultados comparables [26].

Los parámetros importantes en esta técnica son la naturaleza y la temperatura del sustrato, la composición de la solución, los flujos de gas director y de arrastre, la solución, el tiempo de depósito y la distancia de la boquilla al sustrato. Se ha reportado que cuando la temperatura aumenta, el tamaño de grano de las películas también aumenta, pero los efectos de la orientación preferida disminuyen. El aumento de la resistividad a altas temperaturas se atribuye a contaminación del sustrato [26].

La tasa de crecimiento de la película normalmente es 5000 Å / min. El tamaño de las gotas y su distribución afectan la uniformidad de la superficie y la transmisión de las películas. El tamaño típico de las gotas está entre 1  $\mu m$  y algunas micras. Para lograr una mejor uniformidad de su tamaño, se ha utilizado un sistema de rocío pirolítico ultrasónico para producir una distribución mucho mejor en tamaño de gota en comparación con la atomización neumática, lo que permite obtener mejor uniformidad en la superficie y mejor transmisión óptica en las películas [26].

## 2.2.4 Crecimiento de solución química

La técnica de crecimiento de solución química es muy conocida por las películas de calcogenuro, y se ha empleado también para depositar películas de óxido ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ ). Los iones metálicos en solución acuosa, bajo ciertas condiciones forman fases sólidas de hidróxidos  $\text{M}(\text{OH})$  y óxidos hidratados ( $\text{M}_2\text{O}_n \times \text{H}_2\text{O}$ ) que al calentarse producen los óxidos metálicos.

Los principales parámetros que controlan el proceso de deposición son la composición de la solución, su pH y su temperatura. Se han depositado películas conductoras transparentes de TO con resistividades del orden de  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  y transmitancia promedio a la luz visible alrededor de 70 %. Las películas alcanzan una concentración de carga de alrededor de  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  y movilidad cerca de  $3 - 4 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [26].

## 2.3 Rocío pirolítico ultrasónico (RPU)

El RPU como se mencionó, es una de varias técnicas que se emplea para la síntesis de películas delgadas, revestimientos cerámicos y polvos, así como para la producción de películas multicapas. El costo de esta técnica es económico comparada con el de otras técnicas que requieren sistemas de vacío y químicos o soluciones de muy alta pureza. Además, ha sido ampliamente aplicada en la industria del vidrio y en la generación de celdas solares. [30]

Algunas ventajas de esta técnica son: Permitir la síntesis de semiconductores complementarios de óxido metálico, es económica., permite fabricar sustratos con geometrías complejas y sirve para fabricar revestimientos de alta calidad y homogéneos.

### 2.3.1 Descripción del RPU

El sistema consiste esencialmente de: un atomizador, una solución precursora que da lugar a la síntesis de las películas delgadas, un calentador donde se transfiere calor al sustrato y un control de la temperatura (ver fig. 2.2). Los atomizadores que se usan principalmente, trabajan a chorro de aire ultrasónico y por electroestática [31].

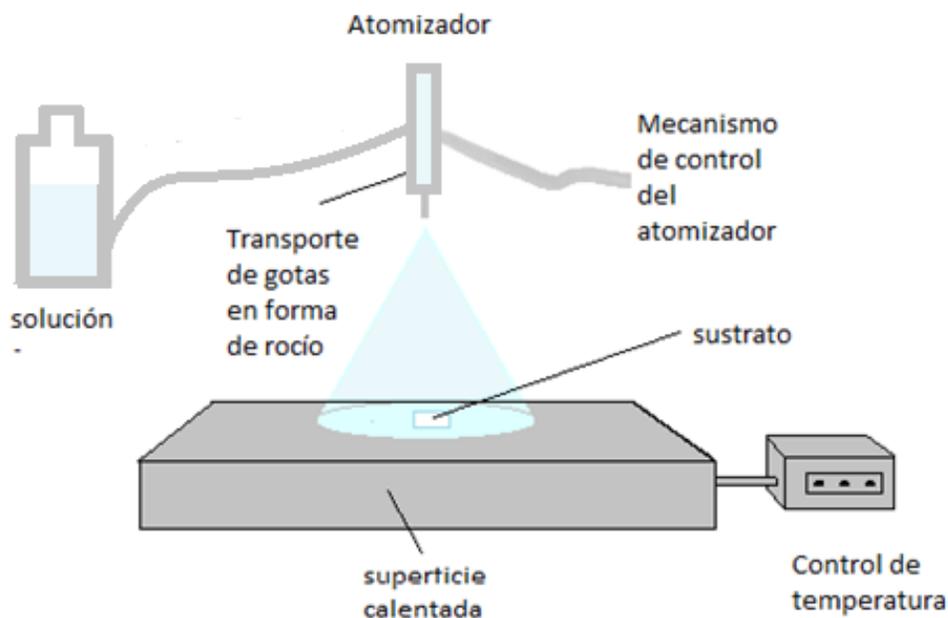


Fig. 2.2. Esquema básico del funcionamiento del RPU

Durante la deposición del rocío pirolítico, la solución precursora se rocía constantemente sobre el sustrato, que, al entrar en contacto con las gotas de solución, modifica la temperatura del mismo. A su vez, los componentes de la solución precursora reaccionan para sintetizar un nuevo compuesto químico sobre la superficie del sustrato, y en paralelo, algunos productos se liberan al ambiente [31].

Los atomizadores generan variaciones en el tamaño de la gota, el rango de atomización y la velocidad inicial de las gotas, siendo esta última un factor importante ya que tiene efectos directos sobre las propiedades de la gota, tales como: la velocidad a la que llega a la superficie del sustrato, su calentamiento por fricción y el tiempo en que se encuentre en movimiento [32] [31].

Las propiedades y características de la película depositada dependen de la solución precursora; es decir, de su composición cualitativa como cuantitativa, del radio de rocío y la temperatura del sustrato, la atmósfera ambiental, el gas portador, el tamaño de la gota del rocío y el enfriamiento posterior a la aplicación del precursor. Por su parte, el espesor de la película se ve afectado por la distancia que existe entre la boquilla del atomizador y el sustrato, la temperatura del sustrato, la concentración de la composición química del precursor y la cantidad de éste rociada al sustrato [32] [31].

La formación de la película depende de la evaporación del solvente durante el rocío de la solución precursora sobre el sustrato. Idealmente, todo el solvente se consume o se evapora, quedando depositado sobre el sustrato, únicamente el compuesto de la solución precursora [33].

Dada la gran cantidad de materiales que se pueden procesar por medio de esta técnica, su bajo costo y facilidad de implementación, existe una amplia gama de aplicaciones, siendo destacados los materiales utilizados para celdas solares a base de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{CuSbS}_2$ . La fabricación de sensores resistivos de capa delgada, con la finalidad de generar pequeños dispositivos con buenas propiedades eléctricas [33] [31].

## 2.3.2 Procesos del RPU

### 2.3.2.1 Atomización ultrasónica

La atomización ultrasónica se refiere al proceso de obtener el rocío a partir de la solución precursora. Para esto se requiere generar ondas ultrasónicas (10 KHz-10 MHz) a través de un piezoeléctrico que entra en resonancia con la solución. Cuando se sobrepasa cierto umbral de intensidad, se producen gotas muy pequeñas, generando gotas de aerosol [34]. Estas gotas al salpicar sobre el sustrato, se vaporizan, dejando un precipitado en el que se produce la descomposición de los precursores de los precursores químicos [35].

### 2.3.2.2 Transporte

Este rocío tiene su trayectoria a través de un conducto o manguera hasta la región donde ocurre la reacción pirolítica, como flujo de gas laminar. Requiriendo que ningún compuesto de la solución reaccione con el gas de arrastre, además el gas no debe formar parte de la solución precursora [34]. El solvente se evapora antes de que la gota alcance la superficie y el precipitado incide sobre la superficie donde ocurre la descomposición [35].

### 2.3.2.3 Pirólisis

La palabra "pirólisis" proviene del griego pyro ( $\pi\rho\rho$ ) que significa fuego y lisis ( $\lambdaύσις$ ) que significa separación, por lo que pirólisis significa separación por fuego o calor.

Así, la pirólisis o termólisis, en términos generales, es la descomposición de un compuesto químico, por acción del calor; es decir, es un proceso termoquímico irreversible, que consiste en someter sustancias químicas sólidas o líquidas a temperaturas muy elevadas en una atmósfera libre de oxígeno, donde la velocidad de dicho proceso depende directamente de la temperatura. Como es prácticamente imposible lograr una atmósfera completamente libre de oxígeno, habrá una pequeña cantidad de reacciones de oxidación, también. El rendimiento de los productos de pirólisis se deben tanto a las reacciones de descomposición primaria de la materia prima como a las reacciones secundarias posteriores de los volátiles primarios [36].

Un proceso similar al proceso de pirólisis consiste en enterrar sustancias orgánicas de origen biológico para transformarlas en fósiles combustibles bajo la acción de la temperatura y la presión a la que se someten los agentes químicos [37].

En la técnica de rocío pirolítico, durante la reacción pirolítica, el disolvente se evapora conforme se acerca al sustrato previamente sometido a calor, provocando que sus compuestos se depositen en el sustrato. Este proceso, depende principalmente de la temperatura del sustrato, ya que este parámetro controla el proceso de depósito y las propiedades resultantes de la película delgada. Por otro lado, la morfología de la película, también estará influenciada por la adherencia y la cristalinidad de la película al sustrato [36].

### 2.3.3 Parámetros de depósito de películas delgadas de ZnO: Al por RPU

#### 2.3.3.1 Concentración de la solución precursora

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.

#### 2.3.3.2 Flujos del gas de transporte

Los flujos de gas de transporte requeridos para el depósito de las películas delgadas de AZO por RPU son el flujo del gas de arrastre y el flujo del gas director.

Flujo del gas de arrastre: Su función es arrastrar la solución precursora contenida en el cilindro contenedor de la misma hacia la campana de depósito. Como la producción de rocío debe ser lo más uniforme posible, el flujo límite de este gas debe ser 15 l/min, para evitar posibles turbulencias causantes de un aumento del tamaño de gotas del rocío y evitar que la tasa de arrastre sobrepase la tasa de producción de solución atomizada derivando en un flujo irregular de rocío [38].

Flujo del gas director: Su función es direccionar y estabilizar la solución precursora rociada, una vez que es transportada por el gas de arrastre hacia la campana de depósito, de manera que el calor de la mufla no la evapore antes de depositarse sobre la superficie del sustrato. Este flujo no debe ser muy grande, ya que el rocío debe tener el tiempo suficiente para llevar a cabo la reacción pirolítica en la superficie del sustrato, pero tampoco debe ser muy pequeño, ya que el rocío debe llegar al sustrato antes de su evaporación [34].

### 2.3.3.3 Temperatura de sustrato

La temperatura de sustrato es el parámetro más importante de esta técnica, ya que permite controlar la reacción química que ocurre durante la deposición. Esta reacción química determina las propiedades de la película obtenida, tales como su cristalinidad.

Si la temperatura es inferior a la requerida, las gotas de rocío llegan en fase líquida al sustrato, provocando que el solvente de la solución se evapore poco a poco, dejando un precipitado sobre la superficie del sustrato.

### 2.3.3.4 Tiempo de depósito

El tiempo de depósito determina las características morfológicas que obtendrán los depósitos, tales como su espesor, y por ende las propiedades optoelectrónicas, 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 del sustrato, lo que se traduce en un mejor crecimiento y mayor espesor de la película delgada.

## 2.3.4 Concentración de la solución precursora

La descomposición del  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y temperaturas mayores que 300 °C forman otros compuestos de aluminio.

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  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  serán completamente descompuestas por la reacción pirolítica, que lleva a la eficaz formación de una película de  $\text{ZnO}$ .

Paralelamente a la reacción, las moléculas de  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  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  $\text{ZnO}$ , mediante la sustitución de átomos de zinc.

Este dopaje sustitucional se lleva a cabo debido a que los cationes  $\text{Zn}^{2+}$  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.

### 2.3.5 Preparación de la solución precursora

Para preparar la solución precursora, suele emplearse una mezcla de metanol anhídrido, agua desionizada y ácido acético. Donde el agua desionizada evita interacciones de iones en la reacción de pirólisis, que podrían dar lugar a efectos no deseados en el crecimiento de las películas de AZO. Por su parte, el ácido acético evita la precipitación de hidróxido de zinc y mejora la transparencia de la solución como solvente. Sin embargo, también es posible usar en la solución alcohol isopropílico, etanol o 2-metoxietanol y monoetanolamina en vez de metanol anhídrico. Como estas mezclas evitan reacciones, tienen bajas temperaturas de ebullición, por lo tanto ocurre el proceso de pirólisis [24].

Para la formación de ZnO, suele usarse como soluto en la solución precursora: dihidrato de acetato de zinc  $[Zn(CH_3CO_2)_2 + 2H_2O]$ , generalmente con una molaridad de 0.2 M, sin embargo, también se ha reportado el uso de cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) [24].

Se ha reportado que cuando se emplea dihidrato de acetato de zinc para la formación de la solución precursora, la presencia de vapor a ciertas temperaturas, se lleva a cabo la siguiente reacción química:



Donde  $CH_3COOH$  representa los gases residuales como resultado de la reacción de pirólisis presente en el depósito.

Por otra parte, diversos precursores han sido empleados como precursores químicos para llevar a cabo el dopaje del ZnO con Al, tales como: el cloruro de aluminio  $[AlCl_3]$  el nitrato de aluminio  $[Al(NO_3)_3]$  y el acetilacetato de aluminio  $[Al(C_5H_7O_2)_3]$  3 at. % [34] siendo este último, el compuesto que se empleó para producir las películas que se caracterizaron en el presente trabajo.

## 2.4 Propiedades ópticas electrónicas y estructurales

Las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales, de los conductores transparentes exhiben una marcada dispersión. Esto no es sorprendente, considerando la diversidad de las técnicas empleadas y la fuerte influencia de las condiciones de depósito en las propiedades de las películas. Dos parámetros que son medidas prácticas de la conductividad  $\sigma$ , y la transparencia son la resistencia de capa  $R_s$  y el promedio de la transmitancia  $T$ .  $R_s$  está relacionada con la resistividad  $\rho$  por:

$$R_s = \frac{\rho(t)}{t} = \frac{1}{\sigma(t)t}$$

Donde la dependencia de  $\sigma$  en el espesor  $t$ , de las películas está implícito a través de los cambios estequiométricos y microestructurales debidos al cambio de  $t$ .

El promedio de la transmitancia de una película a cualquier longitud de onda está dado por:

$$T_{\lambda} = (1 - R_{\lambda})^2 \exp(-\alpha_i t)$$

Donde  $R_{\lambda}$  es el coeficiente de reflexión y  $\alpha_i$  es el coeficiente de absorción el cual es principalmente debido a los portadores de carga libre.

Los fenómenos de conductividad y transparencia están estrechamente relacionados. La dependencia de estas propiedades depende de la influencia de los parámetros de depósito en las propiedades optoelectrónicas de las películas. Sin embargo, las condiciones óptimas de  $R_{\lambda}$  y  $T$ , dependen considerablemente del espesor de las películas (fig. 2.3) [26].

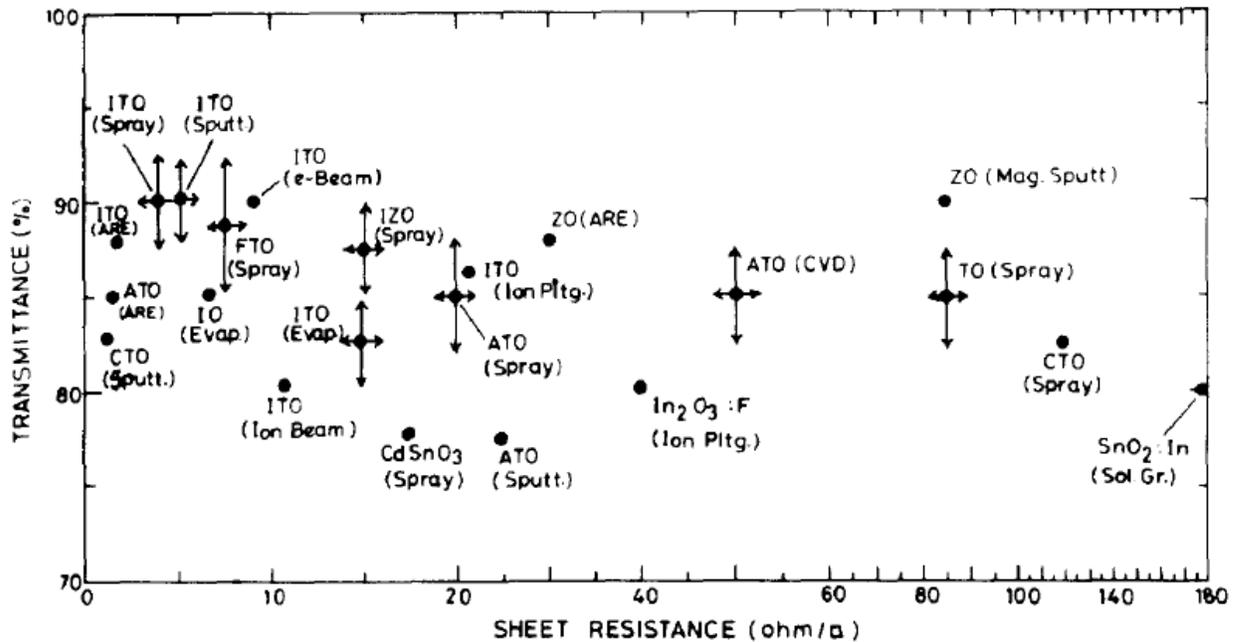
En la tabla 2.1, se muestran los parámetros ópticos y electrónicos óptimos de los principales óxidos como conductores transparentes preparados por diversas técnicas.

**Tabla 2.1** Propiedades ópticas y eléctricas de principales conductores transparentes preparados por varias técnicas [26].

ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF PROMINENT TRANSPARENT CONDUCTORS PREPARED BY VARIOUS TECHNIQUES

Material	Deposition technique	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Resistivity ( $\Omega \text{cm}$ )	Average transmittance*
TO	Spray pyrolysis (Ar annealed at 400 °C)	0.59	$9.5 \times 10^{19}$	13	$5 \times 10^{-3}$	0.8–0.9 (0.5–2)
TO	CVD	0.6	$9 \times 10^{18}$	10	$7 \times 10^{-2}$	0.9–0.95 (0.3–0.7)
ATO	ARE	$\approx 0.5$	—	—	$\approx 8 \times 10^{-5}$	0.85 (0.4–1.8)
ATO	Spray pyrolysis	0.35	$\approx 5 \times 10^{20}$	$\approx 10$	$\approx 10^{-3}$	0.85–0.9 (0.3–1.0)
ATO	CVD	0.36	$1.2 \times 10^{20}$	23	$\approx 2 \times 10^{-3}$	0.85–0.91 (0.4–0.7)
FTO	Spray pyrolysis	0.5	$\approx 5 \times 10^{20}$	23	$5 \times 10^{-4}$	0.85 (0.4–1)
FTO	Ultrasonic spray	0.3	—	—	$6 \times 10^{-4}$	0.84 (0.6)
P-doped IO	CVD	0.15	$6.5 \times 10^{19}$	26	$\approx 3 \times 10^{-3}$	> 0.95 (0.3–0.7)
In-doped TO	Solution growth (In doped by diffusion)	$\approx 0.35$	$\leq 10^{20}$	3	$\approx 10^{-2}$	$\approx 0.8$ (0.3–0.7)
IO	Evaporation	0.27	$4.7 \times 10^{20}$	74	$1.8 \times 10^{-4}$	> 0.9 (0.3–0.7)
IO	Spray pyrolysis (Ar annealed at 400 °C)	0.14	$7.8 \times 10^{19}$	30	$2.7 \times 10^{-3}$	0.8–0.95 (0.5–2)
ITO	Evaporation	0.25	$3.8 \times 10^{20}$	43	$3.7 \times 10^{-4}$	0.8 0.90 (0.4 1.0)
ITO	Electron beam evaporation	$\approx 0.4$	—	—	$\leq 3 \times 10^{-4}$	0.90 (0.3–0.7)
ITO	ARE	—	$\approx 10^{21}$	$\approx 30$	$\approx 7 \times 10^{-5}$	> 0.90 (0.4–1.2)
ITO	R.f. sputtering	$\approx 0.7$	$\approx 6 \times 10^{20}$	35	$\approx 3 \times 10^{-4}$	$\approx 0.90$ (0.3–0.7)
ITO	Magnetron sputtering	0.08	$\approx 10^{21}$	10	$4 \times 10^{-4}$	$\approx 0.85$ (0.4–0.7)
ITO	Spray pyrolysis	0.46	$4.9 \times 10^{20}$	51.5	$\approx 2.5 \times 10^{-4}$	0.80–0.90 (0.4–1.0)
ITO	Ultrasonic spray	0.6	—	—	$1.8 \times 10^{-4}$	0.88 (0.6)
ITO	CVD (vacuum annealed at 400 °C)	0.95	$8.8 \times 10^{20}$	43	$\approx 1.8 \times 10^{-4}$	0.90 (0.5)
F-doped IO	Reactive ion plating	0.15	$7 \times 10^{20}$	13	$\approx 7 \times 10^{-4}$	0.80 (0.4–0.7)
ZO	ARE	0.25	$\approx 10^{20}$	$\approx 30$	$\approx 8 \times 10^{-4}$	0.88 (0.3–0.7)
ZO	Magnetron sputtering	0.1	$\approx 2 \times 10^{20}$	$\approx 16$	$\approx 2 \times 10^{-3}$	> 0.9 (0.4–0.8)
ZO	Spray pyrolysis ( $\text{H}_2$ annealed at 350 °C)	—	—	—	$\approx 10^{-3}$	$\approx 0.9$ (0.3–0.7)
Al-doped ZO	Spray pyrolysis (vacuum annealed at 500 °C)	$\approx 0.5$	$\approx 4 \times 10^{19}$	$\approx 20$	$\approx 7 \times 10^{-3}$	0.80–0.85 (0.5–2.0)
IZO	Spray pyrolysis	0.7	$\approx 4 \times 10^{20}$	$\approx 15$	$\approx 8 \times 10^{-4}$	$\approx 0.9$ (0.4–1.5)
CTO	R.f. sputtering	$\approx 1.0$	$2 \times 10^{21}$	30	$\approx 1.7 \times 10^{-4}$	0.85 (0.5–0.65)

\* The range in micrometres is given in parentheses.



**Fig.2.3** Valores de  $R_{\lambda}$  y T, obtenidos típicamente de óxidos conductores transparentes preparados por varias técnicas. Abreviaturas para las diferentes técnicas han sido empleadas para las diferentes técnicas. Las barras muestran las fluctuaciones en comparación con datos reportados por varios trabajos [26].

## 2.4.1 Óxido de zinc

El ZnO (ZO) es un material tecnológicamente importante. Las propiedades eléctricas y ópticas del ZO puro y también dopado han sido estudiadas ampliamente y revisadas. Las películas delgadas de ZO han sido preparadas por diversas técnicas. El ZO tiene uno de los mayores coeficientes de acoplamiento electromecánico de todos los materiales no ferroeléctricos, lo que resulta en su amplio uso como transductores en dispositivos de ondas acústicas superficiales y líneas de retardo de microondas. La mayor parte del trabajo inicial, especialmente en películas ZO salpicadas, está relacionada con estos dispositivos, con énfasis en el estudio de la morfología superficial y los efectos de orientación preferidos, las propiedades eléctricas y ópticas [26].

### 2.4.1.1 Óxido de zinc sin dopar

Las películas de ZO conservan la estructura tipo wurtzita y están compuestas de cristales columnares con tamaños de grano en el orden de los 50 a los 300 Å (5 nm – 30 nm). Las películas de ZO obtenidas por sputtering, tienen una fuerte orientación en el eje perpendicular o paralelo al sustrato [3], dependiendo principalmente de los parámetros de depósito. Las películas preparadas por CVD y rocío pirolítico también exhiben orientación preferencial (eje c; es decir, el eje perpendicular a la superficie del sustrato) [39] [26] [40].

### 2.4.1.2 Óxido de zinc dopado

Las películas de ZO dopadas con cationes trivalentes tales como el indio y el aluminio, han sido depositadas por rocío pirolítico. El dopaje ha sido conseguido por adición de  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{InCl}_3$  a la solución de acetato de zinc. Las películas depositadas resultan ser policristalinas (con tamaño de grano alrededor de los 100 Å, conservando la estructura de wurtzita hexagonal. Mientras que las películas de ZO exhiben orientación preferencial con el eje c, no se observan efectos debidos a las películas dopadas con indio. Alta conductividad y transparencia han sido logradas en películas dopadas con indio independientemente de cualquier tratamiento posterior a la deposición. Se han obtenido películas de IZO con espesor de 0.6 – 0.8  $\mu\text{m}$  con  $N \cong 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\rho \cong 8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  ( $R_c \cong 10 - 15 \Omega / \text{cm}$ ) y  $T \cong 80 \%$  (ver fig.2-3 ) [26].

## 2.5 Aplicaciones de los Contactos Conductores Transparentes (CCT)

### Películas transparentes reflectoras de calor

Estas películas son usadas para aislamiento térmico cuando se requiere transmisión de luz en el espectro visible y una alta reflectancia en el infrarrojo, de manera similar a los materiales que son altamente conductivos [6].

### Celdas solares heterouniónicas

Las celdas solares heterouniónicas son aquellas que están construidas con dos semiconductores de diferente banda prohibida. Una capa conductora es transparente y posibilita fabricar estas celdas a bajo costo con rendimiento 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 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 [41].

### 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 [5]. Esta variación reversible de conductancia con la presión de gas 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 censar gases [5] [34] [42].

## 2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utiliza para estudiar la superficie de sólidos, pero con una resolución mucho mayor que el microscopio óptico. Esta 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 una imagen punto a punto de la superficie. Cuando el haz de electrones incide en la muestra, se producen señales diversas que permiten estudiarla y caracterizarla. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X [43].

Los electrones retrodispersados y secundarios dan información acerca de la superficie de la muestra permitiendo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Por su parte, 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) [43].

Los electrones secundarios emergen del material con una energía inferior a 50 eV tras haber tenido (en su mayoría) choques inelásticos con los átomos del material. Estos proporcionan una imagen de la morfología superficial de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados, emergen de la muestra con una energía superior a los 50 eV después de haber interactuado con ella, en su mayoría mediante colisiones elásticas. La señal proveniente de estos electrones genera 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 distinguir las fases de un material con diferentes composiciones químicas. [43]

A continuación, se muestra un esquema de partes y funciones del SEM (fig. 2-4)

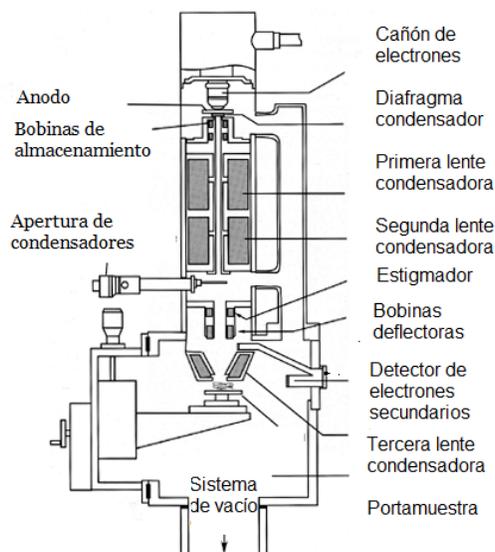


Fig.2-4 Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [43]

1. El cañón de electrones es la fuente de los electrones acelerados.
2. Ánodo: Forma parte del cañón de electrones que acelera los electrones emitidos desde el cátodo por medio de un gran potencial positivo que los atrae.
3. Diafragma concentrador: regula el paso de los electrones hacia las lentes
4. Bobinas de alineamiento: alinea el tamaño del objetivo.
5. Primera lente condensadora: enfoca los electrones hacia el objetivo.
6. Segunda lente condensadora: enfoca los electrones a mayor intensidad hacia el objetivo reduciendo la imagen del filamento otorgando una mejor resolución.
7. Estigmador: enfoca la muestra, reduciendo el astigmatismo.
8. Bobinas deflectoras: barre un fino haz de electrones sobre la muestra punto por punto y línea por línea.
9. Detector de electrones secundarios: otorga resolución a la imagen reflejando los electrones.
10. Tercera lente condensadora: enfoca la imagen con la mayor resolución por electrones.
11. Porta espécimen: se coloca la muestra a observar y se genera el vacío para la muestra.
12. Sistema de vacío: permite generar un haz de electrones de mayor intensidad.

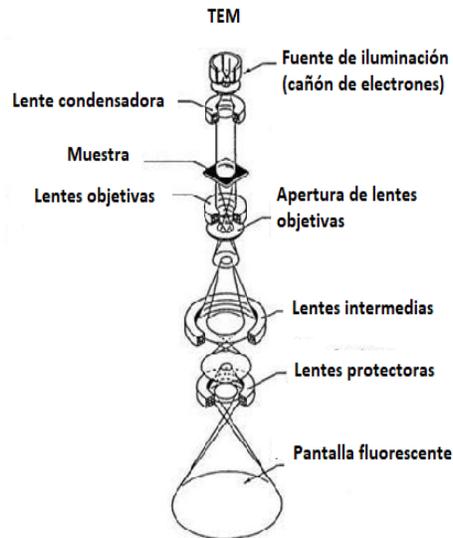
## 2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), es una herramienta muy poderosa para la ciencia de materiales ya que se usa para observar: materiales—como: metales, cerámicas, vidrios, polímeros, semiconductores, así como compuestos de estos materiales, y en algunos casos: maderas, textiles y concreto.

Su alta resolución permite obtener imágenes con muchos órdenes de magnitud respecto al microscopio óptico, ya que la longitud de onda de los electrones es mucho más pequeña que la de la luz. Por lo tanto, puede revelar los detalles más finos de una estructura interna, en algunos casos tan pequeños como átomos individuales, posibilitando el estudio y caracterización de materiales; es decir, conocer el crecimiento de capas, composición química, estructura cristalina, defectos como dislocaciones y límites de grano, forma y el tamaño de los granos de una muestra cristalina, densidad de pozos cuánticos, cables, puntos cuánticos, etc.

El TEM se compone fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora (fig 2-5).

Su funcionamiento se basa en los mismos principios básicos del microscopio óptico, con la diferencia de que usa electrones en vez de luz, y consiste en hacer incidir un haz de electrones de alta energía a través de una muestra muy delgada, donde las interacciones entre los electrones y los átomos de la muestra permiten formar las imágenes de alta resolución que permiten estudiar el material (fig. 2-6).



**Fig.2-5** Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) [43]

El haz de electrones (proveniente del cañón de electrones) se enfoca en un haz pequeño, delgado y coherente mediante el uso de la lente condensadora. Este haz está restringido por la apertura de la lente condensadora.

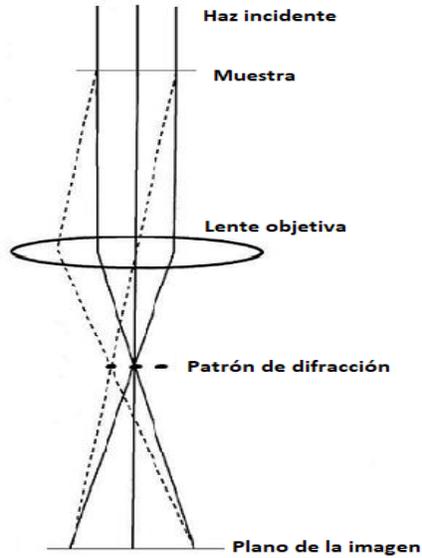
A continuación, el rayo incide en la muestra y parte de éste, es transmitido en ella, según su grosor y transparencia electrónica. Esta porción transmitida es enfocada por la lente del objetivo en una imagen en la pantalla de fósforo o en la cámara del dispositivo de carga acoplada.

Se pueden usar aperturas de la lente objetiva opcionales para mejorar el contraste. La imagen que luego pasa por la columna a través de las lentes intermedia y del proyector, se amplía por completo.

Los electrones inciden en la pantalla de fósforo y se genera luz, lo que permite ver la imagen.

Las áreas más oscuras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra a través de las cuales se transmiten menos electrones, mientras que las áreas más claras de la imagen representan aquellas áreas en las que se transmitieron más electrones.

La figura 2.6, muestra un esquema simple de la trayectoria de un haz de electrones en un TEM desde justo encima de la muestra y hacia abajo de la columna hasta la pantalla. A medida que los electrones atraviesan la muestra, son dispersados por el potencial electrostático creado por los elementos constituyentes de la muestra.



**Fig.2-6** Trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen en el TEM. [43]

Después de que el haz atraviesa la muestra, pasa a través de la lente del objetivo electromagnético que enfoca todos los electrones dispersos desde un punto de la muestra a un punto en el plano de la imagen. Además, se muestra una línea de puntos donde los electrones dispersados en la misma dirección convergen en un solo punto. Este es el plano focal posterior a la lente del objetivo y es donde se forma el patrón de difracción [43].

## 3 Estado del Arte

### 3.1 Antecedentes relevantes de los TCO

#### 3.1.1 Películas delgadas como contactos conductores transparentes (CCT)

Las películas delgadas son capas de materiales delgados con espesores del orden de nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros, las cuales son creadas por condensación una a una de materia, como átomos o moléculas. Sin embargo, para cumplir su función como CCT, deben presentar simultáneamente dos importantes propiedades optoelectrónicas, una baja resistividad eléctrica y una alta transparencia óptica.

#### 3.1.2 Los óxidos conductores transparentes (TCO) como CCT

Los TCO son materiales de óxidos metálicos, que consisten de una capa o película ópticamente delgada (del orden de nanómetros) y eléctricamente conductora (en inglés, Thin Conducting Film, abreviadamente TCF) [44] [2] [45] sin afectar su transmisión óptica [46], caracterizadas por poseer una resistividad de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$   $\Omega$  cm, la cual no es posible en materiales estequiométricos intrínsecos, una transmitancia T aproximada de 80% en la región visible del campo electromagnético [47] [12] y una excelente adherencia al sustrato, dureza e inercia química, mesoporosidad 3D bien definida y alta área superficial en un material.

Los dispositivos optoelectrónicos compuestos que usan ITO mesoporoso como TCO facilitan el transporte de electrones y luz a través de las paredes mesoporosas a los centros activos, y recolecta eficientemente la respuesta óptica inducida por electrones o, viceversa, el flujo de electrones inducido por fotones. Además, los iones en el electrolito se pueden insertar fácilmente en los materiales optoelectrónicos, ya que las paredes de poros nanométricos acortan la longitud de difusión de los iones y las estructuras porosas en 3D aceleran la velocidad de difusión de los iones [34].

#### 3.1.3 Los TCOs y sus propiedades optoelectrónicas

Sus principales características radican en su delgadez y en su conductividad eléctrica. Actualmente no existen reglas para identificar qué óxidos metálicos pueden ser TCO, sólo existen unas reglas empíricas para los dopantes. Los principales compuestos de óxido son: óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), óxido de cadmio ( $\text{CdO}$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [2].

Se ha encontrado que las películas de AZO presentan propiedades de gran interés en la física de semiconductores, como son las siguientes: alta resistencia al ataque químico, estabilidad térmica, estabilidad en plasma de hidrógeno usado en la fabricación de celdas solares de silicón amorfo, no presentan toxicidad y tienen buena adherencia a muchos sustratos.

### 3.1.4 Aplicaciones de los TCO

Los TCO son ampliamente aplicados en dispositivos optoelectrónicos como: pantallas de cristal líquido, paneles sensibles al tacto, monitores de pantalla plana electroluminiscente [48] y ventanas ópticas infrarrojas, diodos emisores de luz orgánica (OLED), transistores de película delgada transparente (TTFT) [49], células fotovoltaicas [7] [17] [50] y sensores de pantalla táctil.

## 3.2 Aplicaciones del AZO

El AZO tiene una variedad de aplicaciones interesantes, algunas relevantes son para: celdas solares [51], dispositivos optoelectrónicas, cristales líquidos (LCD), diodos de emisión de luz orgánicos (OLED), dispositivos de emisión ultravioleta (UV), dispositivos piezoelectrónicos, resonadores acústicos, sensores químicos y diodos Schottky [3] [52].

## 3.3 Antecedentes relevantes de películas delgadas de AZO

Existen antecedentes relevantes en torno al depósito de películas delgadas de AZO por medio de la técnica de RPU, con el fin de ser aplicadas como Contactos Conductores Transparentes. A continuación, se exponen algunos de los más relevantes de las últimas décadas, tomando en cuenta los parámetros de depósito de: temperatura, flujo de gases de transporte y tiempo de depósito, así como los resultados obtenidos por otros autores en relación a las propiedades morfológicas de las películas de AZO, ya que son las que se analizaron en la presente investigación.

Los autores de [6] depositaron películas delgadas de AZO sobre sustratos de vidrio, con espesores de 550 nm, mediante RPU, a partir de acetato de zinc y pentadionato de aluminio como precursores químicos de ZnO y Al respectivamente. Todas las películas resultaron con transmitancias en el rango visible por encima de 85%, la resistividad más baja fue  $2.4 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  con un dopaje de 2 at.%. Los estudios de XRD mostraron que, en condiciones óptimas, se obtienen películas policristalinas con orientación preferencial (0 0 2) y estructura wurtzita hexagonal. Se observó que el tamaño de grano disminuyó de 41.62 nm a 19.82 nm al variar la concentración de dopaje de 0 at. % a 6 at. %, respectivamente, también que al aumentar la concentración de dopaje de 0 at. % a 10 at.%, la brecha óptica incrementó de 3.18 eV a 3.35

eV, así que se concluyó que las películas producidas en condiciones adecuadas óptimas pueden ser aplicadas en dispositivos ópticos y electrónicos debido a su baja resistividad y alta transmitancia óptica en el rango visible.

Rivera et al, M [12] sintetizaron películas de AZO de ~1000 nm de espesor, sobre sustratos de vidrio mediante la técnica RPU, usando temperatura de sustrato en el rango de 285°C a 360°C. Con base en el análisis termogravimétrico especularon la posibilidad de que los mecanismos de crecimiento de las películas pueden explicar las propiedades eléctricas y de composición de las mismas. Los resultados respecto a las propiedades morfológicas mediante AFM y SEM revelaron que las películas depositadas a altas temperaturas crecieron con granos en forma de agregados hexagonales, y las depositados a bajas temperaturas tuvieron forma de agregados en forma de arroses. XRD reveló nanocristalinidad con estructura de wurtzita hexagonal con orientación preferencial en el plano (002) en todas las películas. El tamaño de grano de las películas fue de 28 a 35 nm. La transmitancia de todas las películas fue alrededor de 82%. A temperaturas de 360°C y 340°C, las películas tuvieron resistividades de  $2.2 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$  y  $4.3 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ , respectivamente. Todas las películas fueron de tipo n. Su concentración y movilidad de carga fueron  $3.71 - 2.54 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y  $7.4-5.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , respectivamente. La figura de mérito de estas películas estuvo en el rango de  $2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} - 4.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ . Todas las películas tuvieron una T~ 82% Las películas depositadas a 300 °C y 285 °C tuvieron resistividades mucho más altas que las depositadas en el rango de 360 °C a 340 °C. Concluyeron que en las películas depositadas a 300 °C y 285 °C las películas tuvieron buenas propiedades ópticas y eléctricas para ser aplicables como contactos conductores transparentes y que las películas depositadas a 300°C tuvieron una mayor resistividad a pesar de tener más Al, especularon que la resistividad de estas películas se debió a que, a esta temperatura de sustrato, los precursores de  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$  se descomponen de forma incompleta.

Marouf et al, S [5] depositaron películas de ZnO: Al a 300°C por RPU, seguido de un tratamiento de recocido. Al investigar las propiedades morfológicas, estructurales, eléctricas y ópticas de las películas, se mejoró la conductividad debido a los efectos de incorporar  $\text{Al}^{3+}$  en ZnO, mejorando la calidad del cristal, proporcionando mejor movilidad electrónica y rápido recocido térmico que libera electrones a causa de la absorción de oxígeno y por lo tanto aumenta la densidad del portador libre. Se observó que bajo condiciones óptimas de deposición se obtuvieron películas con baja resistividad y alta transmitancia óptica alrededor de  $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  y 87%, respectivamente. La aplicación del recocido térmico después del crecimiento a temperaturas bajas tuvo algunas ventajas relacionadas al crecimiento a altas temperaturas 400 a 575°C, así como un tiempo de crecimiento más corto y de menor costo asociado a la producción y uso del equipo de rocío pirolítico. Los resultados sugieren que las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de AZO pueden mejorar mediante el control de temperatura del recocido posterior a la deposición.

Kenanakis, G. [53] crecieron películas de AZO por RPU a 400°C, la morfología, concluyeron que la estructura de las películas depende considerablemente de los parámetros de depósito.

En este trabajo obtuvieron películas nanoestructuradas, nanopétalos y nanotubos al variar el tiempo de depósito y la solución precursora.

En la tesis de Cisneros, R. [38] se evaluaron las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas AZO sobre sustratos de vidrio y sustratos de cuarzo recubiertos con grafeno, y llevó a cabo el análisis de su estructura, así como de su composición a través de la técnica de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). 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; además, el análisis de SEM reveló granos de tipo columnar con forma hexagonal y circular. Por otro lado, se determinó mediante análisis EDS que la composición atómica de los contactos fue 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 concluyó que a través del RPU diseñado y construido en el laboratorio de fotónica del silicio del IFUNAM es posible llevar a cabo películas delgadas de AZO para 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 sigue en investigación.

Von Toon, 2021 [11] El ZnO tiene un band gap de 3.3 eV a 300 K (27°C), un módulo de Young de 150 -240 GPa, alta estabilidad térmica, química y compatibilidad con micro y nanotécnicas de fabricación. Su conductividad mejora mediante el dopaje de Al. Además, para lograr buenas propiedades en las películas es necesario optimizar la temperatura, la presión y los flujos de gas. El agua desionizada como parte de la solución precursora permite la formación del ZnO.

## 4 Metodología Experimental

La metodología experimental para realizar este trabajo se compuso de dos partes: Depósito de las películas delgadas (4.1) y preparación de dichas películas para su caracterización por microscopía electrónica (4.2).

El presente capítulo, reporta el procedimiento para el depósito por rocío pirolítico ultrasónico (RPU) y la preparación de las películas para su caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM). Asimismo, se describe brevemente la técnica para crecer monocristales de cloruro de sodio puro (NaCl) con el que fue posible obtener los sustratos. Además, se mencionan las características y los modelos de la instrumentación utilizada. Por su parte, los fundamentos de dichas técnicas y de los sustratos empleados, se encuentran en el capítulo 2.

### 4.1 Depósito de películas delgadas

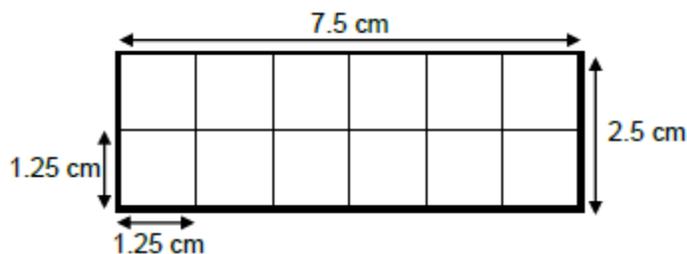
El depósito de las películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO: Al) por RPU, consistió en preparar los sustratos 4.1.1 en cuyas superficies fueron depositadas. Dicha preparación comprende la obtención y la limpieza de los mismos. La solución basada en los precursores químicos que dió lugar al crecimiento de las mismas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) se explica en 4.1.2. El sistema RPU, se explica mediante un esquema del funcionamiento de partes en 4.1.3, cuya operación se llevó a cabo con los parámetros de depósito optimizados (4.1.4).

#### 4.1.1 Preparación de sustratos

La preparación de los sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ) y sal (NaCl), en cuyas superficies se depositan las películas es imprescindible, ya que esto permite que los resultados de la caracterización de las películas sean de alta confiabilidad; esto significa que deben tener el mínimo de impurezas, ya sean adquiridas por almacenamiento y/o manipulación. Esta preparación consistió en la obtención de los sustratos de  $\text{SiO}_2$  y NaCl, así como en la limpieza a la que fueron sometidos únicamente los sustratos de vidrio ya que estos se manipulan para al cortarlos manualmente antes del depósito de dichas películas, lo que implica cierto nivel de contaminación en ellos. Por su parte, para los sustratos de NaCl, no fue necesaria la limpieza. A continuación, se describen estos procedimientos por tipo de sustrato, para mayor claridad.

#### 4.1.1.1 Obtención de los sustratos de SiO<sub>2</sub>

Se obtuvieron los sustratos de SiO<sub>2</sub> a partir del corte de portaobjetos de 75 cm x 25 cm (Sigma Aldrich) mediante un cortador de punta diamante para conseguirlos con dimensiones de 2.5 x 2.5 cm (fig. 4.1).



**Fig. 4-1** Esquema extraído de [34] que muestra las dimensiones (1.25 cm x 1.25 cm) de los sustratos obtenidos del corte de portaobjetos de SiO<sub>2</sub> (Corning Pyrex Sigma Aldrich). con dimensiones de 2.5 cm x 7.5 cm, mediante cortador de punta diamante.

#### 4.1.1.2 Obtención de los sustratos de NaCl

Los sustratos de NaCl fueron obtenidos a partir del crecimiento de un monocristal de NaCl puro como el que se muestra en la fig. 4-2 b), donde también se visualiza la navaja con la que se cortó. El monocristal se creció mediante el método de Czochralski. A continuación, se menciona brevemente el procedimiento:

Se coloca una semilla de NaCl puro en la varilla porta-semilla. Ver fig. 4-2 (derecha) Posteriormente, se agrega a un crisol de carbón amorfo 50 g de NaCl pura en polvo (Sigma-Aldrich) para introducirse dentro del horno, luego se cierra la tapa de la varilla porta-semilla y se hace vacío mediante la bomba mecánica. Hecho el vacío, se introduce argón, que es un gas inerte (esto se hace para que no hierva el NaCl y evitar que se derrame dentro del horno). La presión de trabajo fue 67.727 kPa, aproximadamente. A su vez, se introduce un flujo de agua para enfriar la camisa del horno.



**Fig. 4 -2 a)** Monocristal de NaCl puro crecido mediante el método de Czochralski. **b) y c)** Varilla con la semilla de NaCl

Después, mediante un controlador de temperatura (West), se eleva la temperatura hasta 801 °C. A esta temperatura, el NaCl en polvo se funde y se procede a bajar lentamente la semilla mediante un motor que desliza a la varilla, hasta que la semilla toque la superficie del NaCl fundido, luego se gira la semilla unos 20 min. aprox. (sin jalar hacia arriba), ésto se hace con el fin de ensanchar la interface o diámetro del futuro cristal. Transcurrido este tiempo, se jala la semilla con una velocidad de aprox. 0.7 cm/ h y a su vez se rota dicha semilla con una velocidad de giro de 0.24 rpm, aproximadamente.

Luego de que el monocristal alcanza un tamaño adecuado, se separa dicho cristal del NaCl fundido, ésto se logra jalando más rápido. Hecha la separación, se deja enfriar durante 15 h., aprox. Finalmente, se cortan (utilizando guantes) y se almacenan en una bolsa plástica perfectamente limpia.

Hecho lo anterior, ya es posible usar los sustratos de NaCl, para el depósito de las películas sin necesidad de someterlas a un proceso de limpieza, ya que los cristalitos previamente almacenados, ya son lo suficientemente pequeños como para hacer los depósitos. En caso de requerir mayor cantidad de sustratos de sal, dado su carácter cristalino, es posible clivarlos sin necesidad de sacarlos de su bolsa, por simple presión con las puntas de los dedos.

#### 4.1.1.3 Limpieza de los sustratos

Como se explicó en la sección anterior, los sustratos de NaCl, fueron cortados sin contaminación a diferencia de los sustratos de SiO<sub>2</sub>, por lo que no fue necesario someterlos a limpieza, lo que posibilitó su uso directamente desde su bolsa de almacenamiento a la placa de nitruro de aluminio del RPU.

Por otro lado, como los sustratos de vidrio se contaminaron por manipulación durante la optimización explicada en 4.1.1., fueron sometidos a un riguroso proceso de limpieza. Esta limpieza, consistió en enjuagarlos inicialmente con agua destilada para retirarles posibles impurezas, seguidamente, fueron sometidos a 4 ciclos consecutivos de lavado ultrasónico (fig. 4- 3) durante 5 minutos cada uno, con las sustancias siguientes: tricloroetileno (Sigma Aldrich) al 99.5%, alcohol metílico, acetona y metanol. Posteriormente, se almacenaron en un vaso de pp. con metanol, el cual se tapó con papel film para evitar evaporación. Con este lavado, se concluyó la preparación de los sustratos para el posterior depósito de películas delgadas, por RPU.



**Fig. 4-3** Baño Ultrasónico (Modelo 8892). Limpieza de los sustratos de SiO<sub>2</sub>, mediante un Baño Ultrasónico durante 5min.

#### 4.1.2 Preparación de la solución precursora

La solución precursora SP, empleada para la síntesis de las películas, se constituyó por los solutos o precursores químicos (Sigma Aldrich) al 99.99%: acetil acetato de aluminio y acetato de zinc dihidratado (tabla 4-1) y un disolvente compuesto por: metanol, agua desionizada y ácido acético.

**Tabla 4-1.** Precursores químicos constituyentes de la SP

Precursor químico	Molaridad (M)	Fórmula química	Peso Molecular, PM (g/mol)	Pureza (%)	Estructura molecular
acetil acetato de aluminio	0.2	Al(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	324.31	99.99	
acetato de zinc dihidratado	0.2	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O,	219.51	99.99	

**Fuente:** Sigma Aldrich [54].

Para conocer la cantidad de masa de soluto,  $m$ , se realiza el siguiente cálculo:

$$m = PM * V * M \quad (\text{g}) \quad (4-1)$$

Donde:

PM = Peso Molecular del soluto

V = Volumen de solvente

M = Molaridad del soluto

Así entonces para un volumen de solvente  $V = 100$  mL, las cantidades  $m_1$  y  $m_2$  de los solutos: Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O y de Al(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> se calcularon por medio de la ecuación 4 -1, sustituyendo los valores de M y PM (ver tabla 2) como sigue:

$$m_1 \cong \left( 219.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) (0.1\text{L}) \left( 0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 4.390 \text{ g de } \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$m_2 \cong (0.03) \left( 324.31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) (0.1\text{L}) \left( 0.2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 0.195 \text{ g de } \text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$$

Donde 0.03, indica que el dopaje de acetil acetato de aluminio, que se llevó a cabo con un 3 at. %.

Por otro lado, las cantidades requeridas de metanol  $V_{\text{metanol}}$ , agua desionizada  $V_{\text{agua-des}}$  y ácido acético  $V_{\text{ácido ac.}}$ , para el solvente de la solución precursora fueron:

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

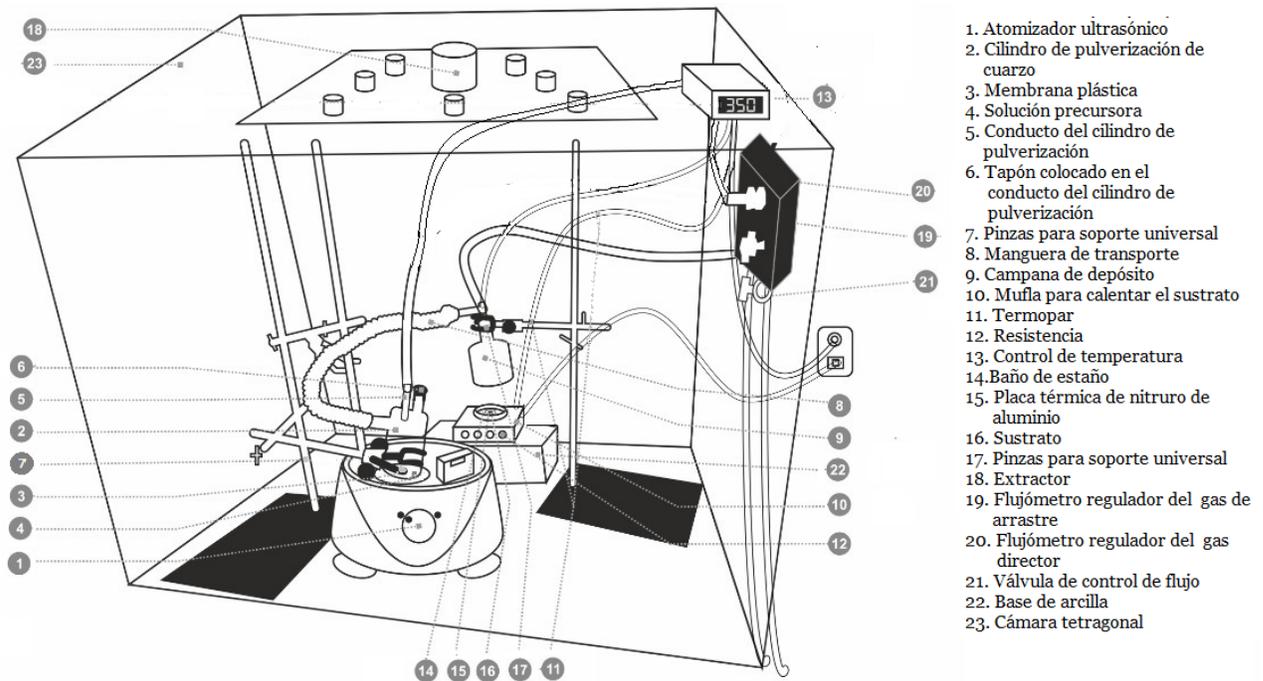
$$V_{\text{agua-des}} = (10/100) (100 \text{ mL}) = 10 \text{ mL}$$

$$V_{\text{ácido - ac}} = (3/100) (100 \text{ mL}) = 3 \text{ mL}$$

Una vez que se determinaron las cantidades de solutos y solventes, se almacenaron en un matraz Erlen Mayer, en el siguiente orden: acetato de zinc dihidratado, dihidrato de acetato de zinc, metanol, agua desionizada y ácido acético. Para proteger dicha solución se tapó con papel film inmediatamente con el fin de evitar contaminación y evaporación de la solución en lo posible. Posteriormente, esta solución se llevó a agitación al menos durante 8 minutos (fig. 4 -6).

#### 4.1.3 Equipo de depósito por rocío pirolítico ultrasónico (RPU)

El equipo RPU fue diseñado en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) (fig. 4.4). A continuación, se muestra un esquema del funcionamiento de dicho sistema (fig.4-4b).



**Fig. 4-4** Esquema del RPU. La caja está hecha de paredes de acrílico cuya función es aislar al sistema del aire, con el fin de evitar perturbaciones en los parámetros de depósito.

1. Atomizador ultrasónico (AU) SunShine modelo ELEHUM001E. Cuenta con un control de intensidad acústica generador de géiser. El AU cuenta con un depósito donde se almacena agua para su funcionamiento. El volumen de agua requerido para conseguir la mejor atomización de la solución precursora es:  $(270 \pm 5)$  ml. Esta atomización es posible gracias a la resonancia de su piezoeléctrico con dicha solución.



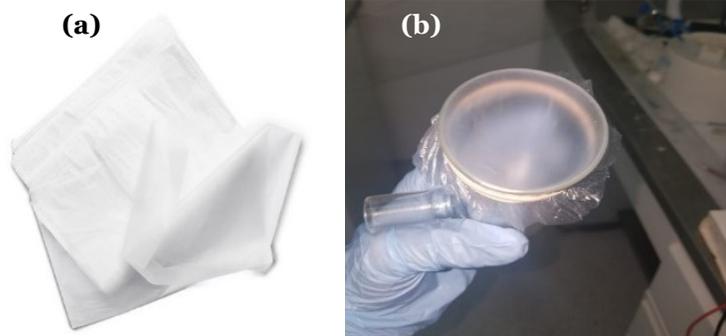
**Fig. 4-5** Atomizador ultrasónico (AU) casero SunShine modelo ELEHUM001E.

2. Contenedor de la solución precursora (CSP) diseñado por el IFUNAM especialmente para el sistema de RPU. Este contenedor de cuarzo con geometría cilíndrica sin base, almacena la solución precursora sometida a resonancia en el AU (fig. 4-6).



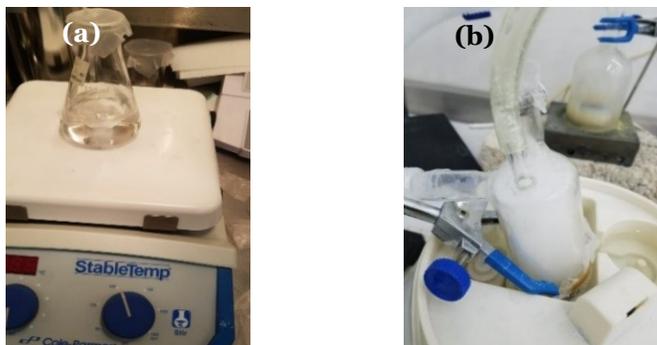
**Fig. 4.6** Contenedor de solución precursora (CSP) sin base.

3. Membrana plástica (MP). Membrana de polipapel (comercialmente conocido como “plástico para panadería”) su función es formar la base hermética del CC para posteriormente vaciar la SP y una vez encendido el AU, permitir que las vibraciones generadas por el AU entren en resonancia con la solución precursora y así formar el rocío de la misma (fig. 4-7).



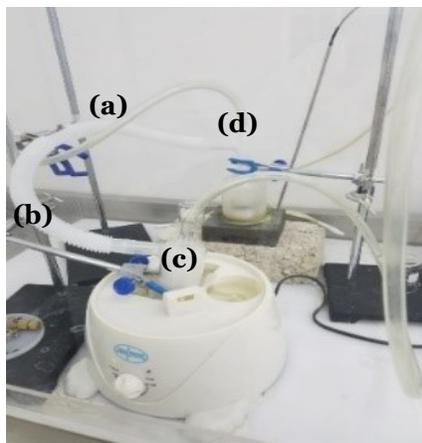
**Fig. 4-7 a)** Membrana de polipapel (polietileno) **b)** CSP con la membrana de polipapel suficientemente tensa de manera que garantice hermeticidad, pero no demasiado tensa como para propiciar fisuras. **RECOMENDACIONES:** conocer la resistencia y espesor del polipapel para un mejor control, así como una liga ancha en vez de delgada, porque las delgadas podrían romper el polipapel. Cambiar la membrana en cada uso, ya que se desgasta durante cada depósito.

4. Solución precursora (SP) contenida dentro de CC. Esta solución es la que permite la síntesis de las películas de óxido de zinc dopado con aluminio a partir de los precursores químicos: acetilacetonato de aluminio y acetato dihidratado de zinc (fig. 4-8). Su preparación se explica en la sección: 4.1.2.



**Fig. 4 -8 a)** SP en agitación durante al menos 10 min., a 200 rpm y temperatura ambiente, previo a la deposición y protegida por papel film, **b)** SP contenida en CSP durante el proceso de RPU.

5. Conducto del CSP. Permite entrar al gas de arrastre (GA). Ver fig.4-6 b).
6. Tapón (T) para el CSP. Evita el escape de SP del CSP durante la deposición. **RECOMENDACIÓN:** En caso de observar **disminución de rocío (DR)** (ver sección 5.1) durante el proceso, se debe retirar para ingresar más cantidad de SP con el fin de reestablecer la intensidad de rocío inicial. Para determinar la cantidad requerida con mayor precisión se diseñó la Tabla 5-2.
7. Pinzas para soporte universal (SU). Mantienen fija la posición del CD y el CSP, durante el RPU. Es importante mencionar que para que la SP sea atomizada, el CSP debe estar ligeramente inclinado respecto al plano normal de la base del AU. Se observa por medio de la flecha azul que el SU sujeta al CSP, de manera que la base quede en el mismo plano que el de la mufla, evitando pérdidas de SP pulverizada, durante el proceso de RPU (fig. 4-9 a).
8. Manguera (M). Manguera para altas temperaturas, permite que el gas de arrastre transporte la SP atomizada hacia la CD (fig. 4 -9 b).
9. Campana de depósito (CD). Esta campana se interconecta con la CSP con el gas director (CG). A través de ella, la SP es depositada sobre el sustrato en forma de rocío dando lugar a la síntesis de la película, y a su vez, dada su geometría y posición, evita pérdidas de SP pulverizada con ayuda del AU (fig. 4-9 c).



**Fig. 4 -9 a)** Pinzas para soporte universal (SU) sujetando la CSP y la CD. **b)** Manguera M interconectando la CSP y el CD, permitiendo también que el gas de arrastre transporte la SP hacia la CD, **c)** CSP, **d)** CD.

10. Mufla. Esta mufla precalentada a temperatura  $T = 350^{\circ}\text{C}$ , se encarga de transferir calor al sustrato sobre el que se sintetiza la película (fig. 4 -10).

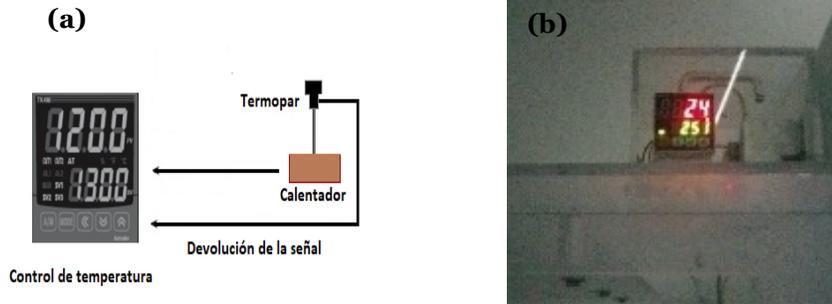


**Fig. 4-10** Mufla en forma cuadrada con placa térmica circular sobre la cual se coloca el sustrato justo antes de iniciar el depósito. Además, la mufla contiene en su superficie un baño de estaño.

11. Termopar. Sensa la temperatura de la mufla y se conecta al control de temperatura (CT).

12. Resistencia eléctrica (R). Transfiere calor a la mufla.

13. CT. Permite al operador regular la temperatura de la mufla, detectada por el termopar (fig. 4-11).



**Fig. 4.-11 a)** Esquema del control de temperatura CT conectado al termopar y a la corriente eléctrica **b)** CT.

14. Baño de estaño (B-Sn). Transfiere calor a la placa térmica de nitruro de aluminio (PT-AlN) sobre la cual se coloca el sustrato (fig. 4-12 b) y se encarga de reducir los defectos en la película, mejorando su calidad óptica.

15. PT-AlN. Cuenta con una conductividad térmica alta  $\sim 170 - 180 \text{ W/mK}$ . Es una cerámica térmica que se encuentra colocada sobre el B -Sn, en cuya superficie se coloca el sustrato y su función es conducirle calor y permitir disipar el calor rápidamente (fig. 4-12 b).

16. Sustrato (S). Material en cuya superficie se deposita la película, sin el cual no sería posible atrapar la película para caracterizada. Se coloca sobre la PT-AlN (fig. 4 -12 c).



**Fig. 4 -12 a)** B -Sn contenido en la mufla, sobre el cual descansa la PT -AlN, **b)** PT - AlN con sustrato, **c)** sustrato sobre PT - AlN.

17. Pinzas para soporte universal (SU) para CD. Mantienen fija la posición de la CD respecto a la base de la cámara, con el fin de estabilizar el flujo de pulverización de la SP durante el depósito (fig. 4-13).



**Fig. 4 -13** Vista superior de las pinzas de soporte universal manteniendo fija la posición del CSP.

18. Extractor E. Su función es capturar y eliminar los gases residuales.
19. Fluviómetro Cole Parmer de aluminio de 65 mm con válvula modelo PMR1-010404 (EW 03216-15). Permite regular el flujo del GD.
20. Fluviómetro Cole Parmer de aluminio de 65mm sin válvula modelo PMR1 010404 (EW 03266-34). Permite regular el flujo del GA.
21. Válvula de control de flujo de GA.
22. Base de arcilla. Aísla el calor de la mufla de la base y soporta altas temperaturas.
23. Cámara tetragonal. Encierra al sistema para evitar perturbaciones en el mismo y evitar que parte de los gases residuales salgan de ella.

#### 4.1.4 Parámetros de depósito

En esta sección, se exponen los parámetros de depósito con los que operó el sistema de rocío pirolítico (RPU) para depositar todas las películas de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO: Al) realizadas para esta investigación.

##### 4.1.4.1 Temperatura de sustrato, $T_s$

Se empleó una temperatura de sustrato  $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que se tomó como referencia de Cisneros, 2018 [34], quien se basó en los resultados del análisis termogravimétrico del ZnO:Al (AZO), reportados en [12] donde se concluyó que a  $T_s = 350 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  se obtienen depósitos con propiedades ópticas y electrónicas óptimas, mostrando que el dihidrato de acetato de zinc se descompone a partir de los  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y el acetilacetato de aluminio desde los  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , completando su descomposición alrededor de los  $210\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.4.2 Flujo de gases de transporte

Los valores de flujo de gas de arrastre (GA) y gas director (GD) empleados fueron:

Flujo de GA: 3431 mL / min.

Flujo de GD: 288 mL / min.

#### 4.1.4.3 Tiempo de depósito, $t_d$

Para el presente trabajo de investigación, se empleó el tiempo de depósito  $t_d$  optimizado por Cisneros [55], ya que reportó que para cuando se depositan películas de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) sobre sustratos de vidrio a temperatura de sustrato  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ , por RPU, es posible obtener películas delgadas de AZO con buenas propiedades optoelectrónicas. Así que los experimentos preliminares de esta investigación, consistieron en sintetizar películas de AZO sobre sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ), con  $t_d = 12\text{min} \pm 5\text{ min}$ . Estas películas resultaron tener resistencias eléctricas  $r$  muy elevadas (del orden de  $\text{M}\Omega$ ), por lo que se propuso emplear sustratos de sal ( $\text{NaCl}$ ) en vez de  $\text{SiO}_2$ , ya que en la literatura sobre los contactos conductores transparentes no se ha investigado el crecimiento de películas de AZO sobre sustratos sobre  $\text{NaCl}$  por RPU y dada la estructura cristalina del  $\text{NaCl}$  se esperó sintetizar películas con buena adherencia además de prescindir del proceso de limpieza que requieren los sustratos de  $\text{SiO}_2$ , así como también tiempos óptimos para el crecimiento de películas de AZO con estructura tipo wurtzita hexagonal, derivando en la hipótesis de la presente investigación (Capítulo 1, sección 1.3) para estudiar la influencia de este tipo de sustrato y la variación del tiempo de depósito en la morfología de películas de AZO, siendo el principal objetivo de esta investigación (Capítulo 1, sección 1.2).

Tiempos de depósito preliminares para crecer películas de AZO sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ , por RPU:

12 min. – 14 min.

Tiempos de depósito propuestos para crecer películas de AZO sobre sustratos de  $\text{NaCl}$  por RPU:

$t_d = 1\text{ min.}$ , minuto a minuto.

Para esta investigación, se realizaron varios depósitos sobre sustratos de  $\text{NaCl}$  ( $S_1 - S_6$ ) y sobre sustratos de vidrio ( $V_1 - V_2$ ), con diferentes tiempos de depósito  $t_d$ . Estos tiempos oscilaron entre 7 min.– 14 min. y entre 1 min. – 7 min., para los depósitos sobre las superficies de los sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ) y para los de  $\text{NaCl}$ , respectivamente. De estas se obtuvo información sobre su morfología, a excepción de  $V_1$  y  $V_3$ . Para realizar su análisis cristalográfico se obtuvieron micrografías TEM. El resumen de estas películas en función del tiempo de depósito se muestra en la tabla 4-3.

**Tabla 4-3** Depósitos de AZO, mediante RPU, a  $T = 350^{\circ}\text{C}$  en función del tipo de sustrato y del  $t_d$

<b>DEPÓSITO</b>	<b><math>t_d</math> (minutos)</b>
S <sub>1</sub>	1
S <sub>2</sub>	3
S <sub>3</sub>	4
S <sub>4</sub>	5
S <sub>5</sub>	6
S <sub>6</sub>	7
V1	7
V2	9
V3	14

El análisis de estos resultados se presenta en el capítulo 5.

## 4.2 Preparación de las muestras para microscopía electrónica

Para la caracterización morfológica de las películas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), se requiere preparar las muestras antes de su observación. Esta preparación se presenta en las secciones: 4.2.1 y 4.2.2.

### 4.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM)

Para esta investigación, se empleó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de emisión de campo (JEOL, JEM 2010) con un voltaje de operación  $V = 200$  kV, una constante de aberración esférica  $C_s = 0.5$  mm y una resolución teórica punto a punto de 0.19 nm. (fig. 4-14)

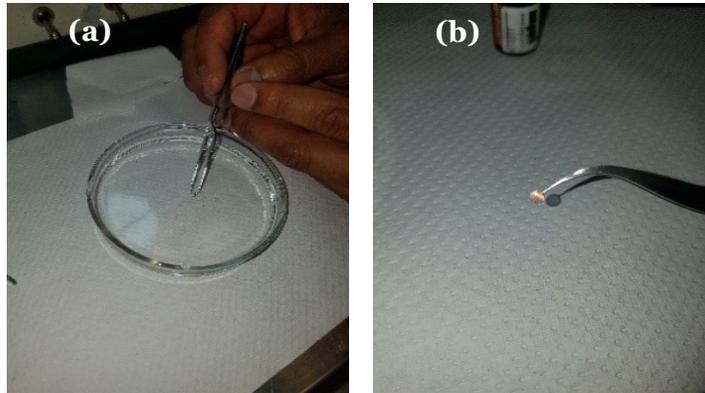


**Fig. 4-14** Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de emisión de campo (JEOL, JEM 2010)

#### 4.2.1.1 Preparación de las muestras depositadas sobre sustratos de sal, para observarlas en TEM

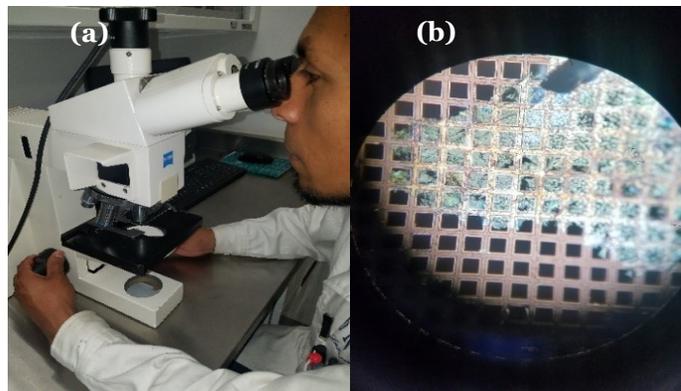
La preparación de las muestras para observarlas en TEM, consiste en tomar una parte de la película crecida sobre el sustrato y capturarla en una rejilla estándar para TEM. A continuación, se explica la metodología que se siguió para preparar dichas muestras:

1. Se corta en varias partes el sustrato de NaCl, con el fin de obtener varias muestras y tener varios respaldos en caso de dañarlas al momento de prepararlas. El tamaño se estima conforme al tamaño de las rejillas. Para ello, se apoya la navaja en un punto tangente cualquiera del contorno del sustrato, ejerciendo una presión durante el tiempo mínimo posible para conseguir un corte que no fracture o disloque la película que está adherida al sustrato.
2. Una vez que se obtienen varias muestras, se toma cualquiera de ellas para posteriormente desprenderla del sustrato, el resto se guarda para posibles investigaciones a futuro y/o para reponer posibles muestras dañadas durante esta preparación. Para conseguir desprenderla, se lleva dicha muestra a flotación en agua destilada, cuidadosamente, como se muestra en la fig. 4- 14 b).
3. Una vez que la película haya sido puesta en flotación, se procede a su cuidadosa captura en una rejilla de 300 mesh para TEM (Sigma Aldrich) como se aprecia en la fig. 4 - 14 derecha, usando pinzas apropiadas de laboratorio.



**Fig. 4-14 a)** desprendimiento de la película delgada por flotación de manera que la fuerza con la que se sumerge en el agua sea lo suficientemente pequeña como para conseguir una tensión superficial lo mínima posible para evitar fracturas en la película al ponerla en flotación, **b)** rejilla estándar con película previamente puesta en flotación.

4. Posteriormente se verifica que la película haya quedado atrapada en la rejilla de difracción, mediante un microscopio óptico (fig. 4 -15).



**Fig. 4-15 a)** Se verifica que la película haya sido atrapada por la rejilla de difracción, **b)** Fotografía de la película atrapada, obtenida al posicionar el obturador de la cámara del celular en el ocular del microscopio.

5. Una vez que se verificó que la película haya sido capturada por la rejilla de difracción, se procede a su introducción TEM para su observación (fig. 4-16).



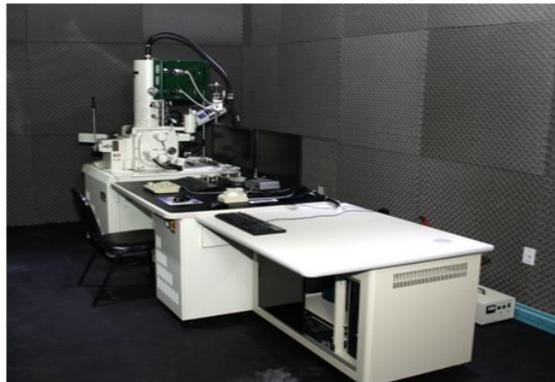
**Fig.- 4-16 a)** Se coloca en el portamuestras la rejilla con la muestra que se pretende observar en TEM, **b)** Introducción del portamuestras en el TEM.

#### 4.2.1.2 Preparación de las muestras depositadas sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>, para observarlas en TEM

El procedimiento para esta investigación, consistió en raspar una parte de la película adherida al sustrato de SiO<sub>2</sub>, cuidadosamente con la misma navaja mostrada en 4.2.1.1, para obtener una muestra de la misma. Posteriormente se pone a flotación para ser capturada por la rejilla de difracción de 300 mesh para TEM.

#### 4.2.2 electrónico de barrido (HRSEM)

Para esta investigación, se empleó un microscopio electrónico de barrido de ultra alta resolución (HRSEM - JSM - 7800F) con una magnificación máxima de x1, 000, 000, una resolución de menos de 1 nm, mayor área de colección de mapas EBDS a menos magnificación sin distorsión, voltaje de aceleración de 5-15 kV, en escaneo y análisis de muestras altamente magnéticas, con generación de imagen delgada, usando un detector retráctil STEM (fig. 4 -17).



**Fig. 4-17** Microscopio electrónico de barrido ((HRSEM -JSM -7800F) propiedad del Instituto de Física de la UNAM.

Para observar las muestras se usaron dos portamuestras:

1. Para analizar la superficie y morfología de las muestras se utilizó el portamuestras STEM.
2. Para ver el espesor de las muestras se utilizó un portamuestras a 45 ° (fig. 4 -18).



**Fig. 4 -18** Muestras depositadas en las rejillas de 300 mesh y colocadas en el portamuestras del microscopio electrónico de barrido (SEM), para su observación.

## 5 Resultados y análisis

### 5.1 Experimentos preliminares

Los experimentos preliminares, consistieron en hacer varios depósitos de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO: Al) con los parámetros de depósito definidos en 4.1.4, con el propósito de obtener películas semiconductoras con resistividades bajas ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ) y apropiada reproducibilidad. La cantidad de depósitos realizados en esta etapa, fue alrededor de 30, todas sobre sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ). De estos depósitos, sólo fue posible obtener micrografías por TEM de 3 de ellas, y micrografías SEM de uno de estos depósitos, debido a que el resto de las películas presentaron resistencias muy grandes (del orden de  $\text{k}\Omega$  -  $\text{M}\Omega$ ), siendo necesario conseguir las con resistencias de  $100 \Omega$  -  $200 \Omega$ , para considerarlas como películas delgadas con posibilidad de aplicarse como CCT.

**Tabla 5-1** Valores de resistencias de los depósitos realizados sobre sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ) durante los experimentos preliminares, con tiempos de depósito de 12 min. - 15 min. Todos tuvieron resistencias del orden de  $\text{M}\Omega$  (\* no se registraron por poseer valores de  $\text{M}\Omega$ , también).

Depósito D	Resistencia ( $\text{M}\Omega$ )
D1	0.02
D2	20
D3	*
D4	.08
D5	.02
D6	*
D7	1.5
D8	Se rompió la membrana del cilindro contenedor de la SP
D9	*
D10	*
D11	*
D12	*
D13	*
D14	2
D15	0.4

Se especuló que los depósitos de los experimentos preliminares, no resultaron con resistencias aceptables debido a 3 importantes problemas técnicos relacionados a la calibración de la balanza analítica (donde se pesaron los precursores químicos) al control del parámetro  $t_d$  preliminar (ver 4.1.4) derivando en inestabilidad del rocío, durante el proceso de RPU, problema que se le denominó en este trabajo como disminución de rocío DR, además de estos problemas, también hubo eventuales roturas de la membrana plástica empleada para

el contenedor de la solución precursora durante el proceso de depósito de las películas. La solución a estos dos últimos problemas, se explica con apoyo de la tabla 5-2 y en la Fig. 4 - 7 del capítulo 4, respectivamente.

El problema DR, se identificó porque hay una relación inversamente proporcional entre la cantidad de masa de película depositada y la cantidad de SP consumida, durante la síntesis. Para dar solución a este problema, sólo se repone la SP consumida hasta el tiempo en que se observe DR, para mayor claridad, a este tiempo se le denominó:  $t_{DR}$ , y para cuantificar el DR, se identificaron 3 calidades de rocío: rocío fuerte, regular y débil, a los que se les asignó:  $CR_f$ ,  $CR_r$  y  $CR_d$ , respectivamente. El objetivo de estas asignaciones se hizo con el fin de conocer el tiempo de depósito en el que es necesario reponer volumen de solución precursora, a este tiempo se le llamó  $t_{DR}$ , así como la cantidad de volumen necesaria para pasar de  $CR_d$  a  $CR_r$  o de  $CR_r$  a  $CR_f$ . Además, se observaron pequeños cambios de temperatura durante el depósito, menores a 10 °C (tabla 5 -2).

**Tabla 5-2.** Con este registro se logró optimizar la cantidad de SP y se dió solución al problema de DR. En el entendido de que el equipo de RPU utilizado para este trabajo es de manufactura propia, estos resultados sugieren que sería de gran utilidad agregar un detector de intensidad de rocío y un mecanismo automático al sistema de RPU, que permita ingresar la cantidad de SP consumida con el fin de evitar que el usuario lo haga manualmente. Se estimó que el volumen de SP disminuye 1 ml por cada minuto de depósito, aproximadamente.

Tiempo de depósito (min)	Temperatura (°C)	$CR_f$	$CR_r$	$CR_d$	SP agregada para recuperar $CR_f$ (mL)
1	349	✓			-
2	350	✓			-
3	349	✓			-
4	350	✓			-
5	349		✓		-
6	350			✓	8
7	351	✓			-
8	349	✓			-
9	350	✓			-
10	350	✓			-
11	349		✓		-
12	350		✓		2
13	350			✓	6
14	349	✓			-
15	350	✓			-
16	350		✓		-
17	348		✓		6
18	350	✓			-

Una vez que se solucionaron dichas fallas técnicas, se procedió a continuar con los depósitos, pero ahora sobre sustratos de sal (NaCl), con el fin de verificar la hipótesis planteada en el Capítulo 1. Dichos depósitos consiguieron resistencias entre  $150 \Omega$  y  $300 \Omega$  (fig. 5-1).



**Fig. 5-1** Fotografías donde se aprecia la medición de resistencias correspondientes a un par de películas depositadas sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ .

## 5.2 Caracterización de las películas depositadas sobre los sustratos de vidrio

La presente sección se divide en 3 partes: La primera se enfoca en la evaluación morfológica por HRSEM de una muestra de AZO depositada sobre  $\text{SiO}_2$ , con el fin de evaluar la influencia del tiempo de depósito  $t_d$  y del sustrato de  $\text{SiO}_2$  en la morfología de la película (5.2.1). La segunda parte es el análisis de las micrografías de TEM, donde se revela crecimiento de AZO con estructura tipo wurtzita hexagonal a partir de la obtención de los planos cristalográficos mediante el software Digital Micrograph (5.2.2). Todas las imágenes fueron debidamente calibradas. Finalmente, se presenta una discusión de estos resultados en 5.2.3.

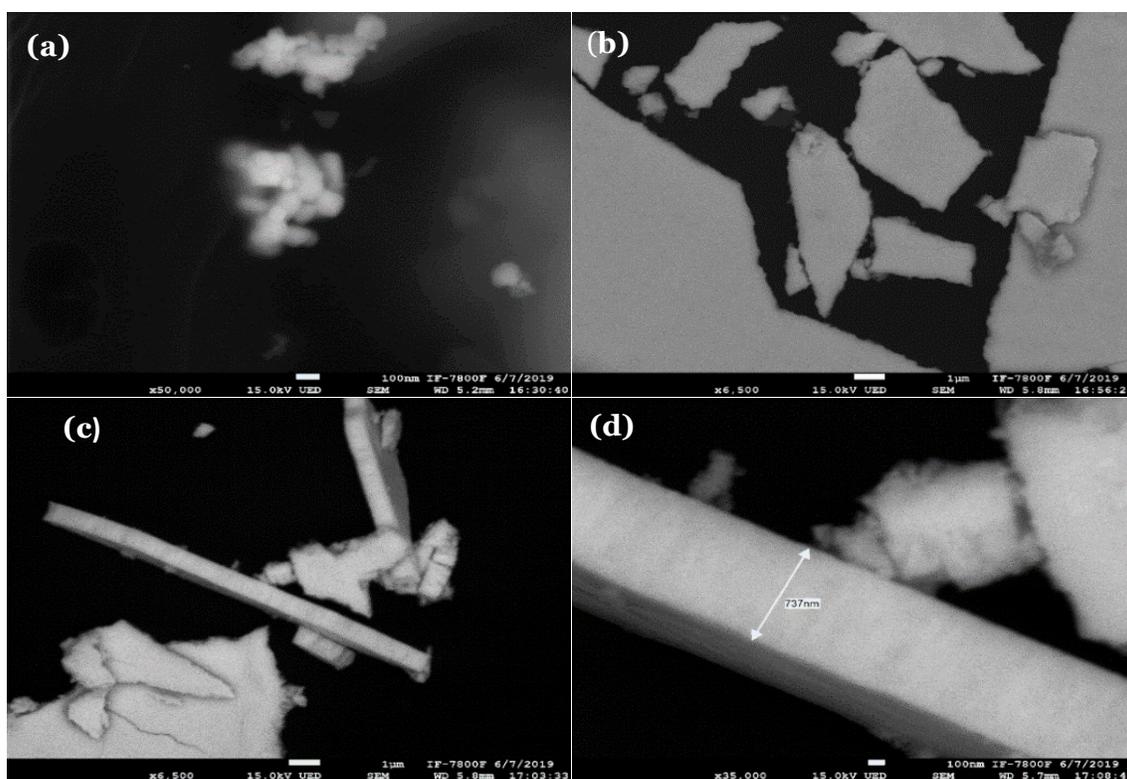
### 5.2.1 Evaluación morfológica por HRSEM de las muestras depositadas sobre $\text{SiO}_2$ a diferentes tiempos de depósito

Las micrografías obtenidas por HRSEM (con voltaje de aceleración  $V= 15 \text{ kV}$ ), de las muestras depositadas a diferentes tiempos de depósito, permitieron conocer la superficie y el espesor de sólo una de las 4 muestras más representativas de alrededor de 25 películas de AZO depositadas sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ , las razones por las que sólo resultaron ser 4 representativas, están reportadas en: Experimentos Preliminares (sección 5.1). Esta representatividad, se basó en las mediciones de resistencia eléctrica aceptables como para ser consideradas películas delgadas, cuyo registro se muestra en la tabla 5-3. Para mayor claridad, las muestras correspondientes a estas 4 películas fueron nombradas como sigue: V1, V2 y V3 y V4, de las cuales sólo se observó a V3 ya que se tuvo que hacer una priorización de las muestras debido al tiempo disponible para la presente investigación. La tabla 5-3 corresponde a las muestras V, con sus respectivos tiempos de depósito,  $t_d$ .

**Tabla 5-3** Valores de resistencias de 4 películas depositadas sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> (muestras V1-V4) durante diferentes tiempos de depósito  $t_d$ .

Muestra	$t_d$ (min.)	Resistencia ( $\Omega$ )
V1	7	300
V2	8	270
V3	9	150
V4	14	230

**Imágenes de V3 por SEM**  
**Tiempo de depósito: 9min.**



**Fig. 5-2 Micrografías de V3 por SEM** a) Se observan crecimientos granulares sin forma definida con tamaños de alrededor de 100 nm a x50,000 b) Película fragmentada aunque con superficie uniforme a x6,500 c) Perfil con formación uniforme que permite apreciar el espesor de algunos trozos de la película d) Se observa un fragmento de la película con un espesor de ~737 nm, considerándose delgada. **Observaciones:** La película resultante se rompió es posible que se haya roto debido a un incorrecto desprendimiento del sustrato de vidrio durante la preparación de la muestra V3.

## 5.2.2 Cristalinidad de las muestras depositadas sobre SiO<sub>2</sub>, por HRTEM

El análisis cristalográfico por HRTEM, se llevó a cabo en el espacio recíproco aplicando la Transformada de Fourier rápida (FFT, por sus siglas en inglés) con el software Digital Micrograph, luego se analizó punto a punto el patrón obtenido, aplicando la FFT inversa (IFFT) para obtener una familia de planos y así obtener una distancia interplanar promedio  $d_i$  experimental. Esto permite conocer los planos cristalográficos en los que difractan los electrones del haz transmitido en la muestra, por HRTEM, dándonos información acerca de su orientación y el tipo de estructura cristalina. Para esto, se compara la  $d_i$  promedio experimental obtenido mediante el software mencionado, con la  $d_i$  teórica del cristal de interés más próxima a la experimental, mediante las cartas de difracción de rayos x (DRX) de la estructura de interés y de la estructura del sustrato sobre el que se sintetizaron las películas. Por su parte, la  $d_i$  experimental resulta de obtener un promedio entre  $n$  picos de intensidad seleccionados (para este trabajo, se decidió  $n = 10$ ).

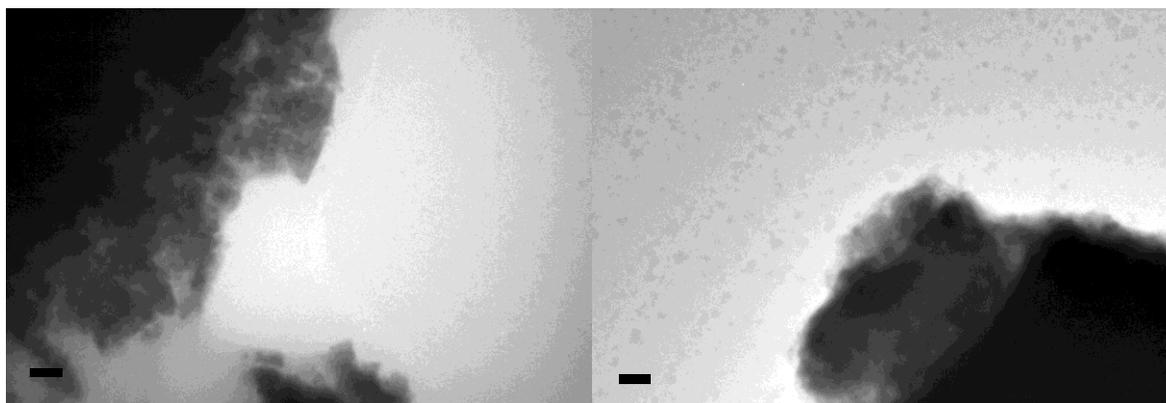
Es importante recordar que los índices de Miller (hkl) correspondientes al punto analizado  $p$ , son los mismos que corresponden al opuesto simétrico  $p'$ , por lo que solo se indicarán los (hkl) de  $p$ .

Las cartas de DRX empleadas para confirmar presencia de ZnO, de los sustratos de SiO<sub>2</sub>, y de los sustratos de NaCl, fueron obtenidas de materials project [56].

En la presente sección, se expone el análisis cristalográfico sólo de la muestra V3. El análisis de V1 y V4 no fue posible, ya que sus micrografías mostraron que las películas no fueron suficientemente delgadas como para analizarlas mediante sus imágenes TEM (ver figuras 5-3 y 5-7). Además, es posible que dichas muestras hayan sido contaminadas, o bien, que hayan contenido parte del sustrato, debido a una posible preparación incorrecta de la muestra para su observación por HRTEM.

### Imágenes de V1 por TEM

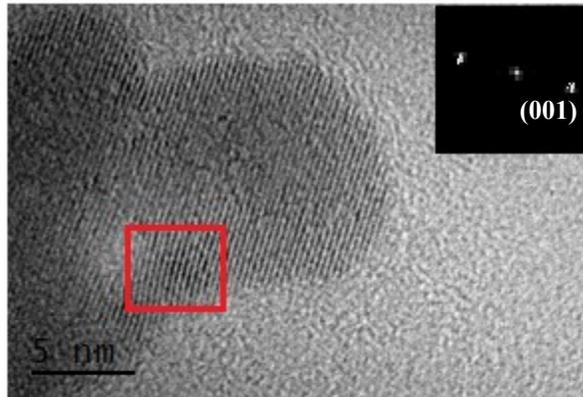
$t_d$ : 7 min.



**Fig. 5-3 Micrografías de V1 por TEM** Zonas de la película V1 que muestran que la película resultó ser muy gruesa como para ser sujeta a análisis cristalográfico o posible contaminación.

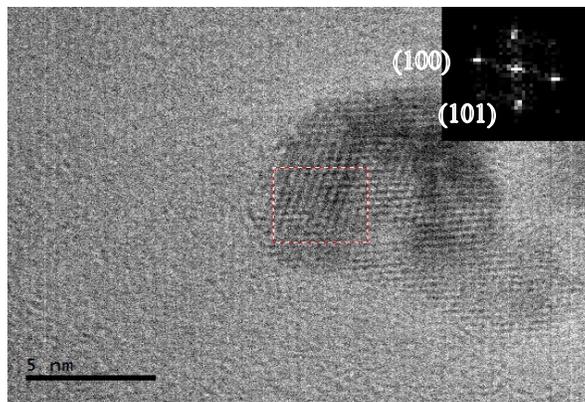
### Imágenes de V3, por TEM $t_d = 9$ min.

En la zona analizada (delimitada en rojo) se encontró una  $d_i = 2.926$  Å. Buscando en la carta cristalográfica de XRD para el ZnO el valor más próximo a esta  $d_i$ , se encontró una  $d_i = 2.786$  Å, correspondiente al plano cristalográfico (100) indicando crecimiento de ZnO (fig. 5-4).

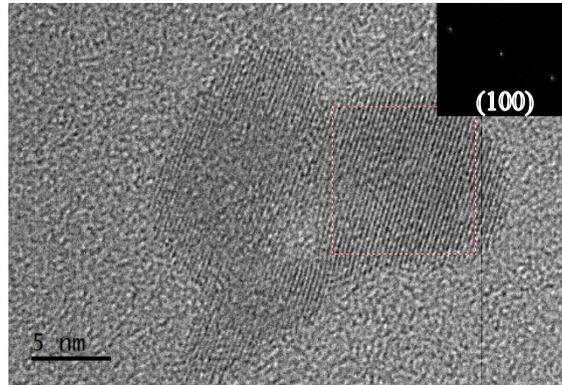


**Fig. 5-4 Análisis cristalográfico de V3 por HRTEM.** patrón de difracción de electrones correspondiente al área delimitada en rojo (el punto brillante central corresponde al haz transmitido y los puntos circundantes corresponden al haz difractado).

Para un mejor análisis, se analizó otra zona de V3 (fig. 5-5):

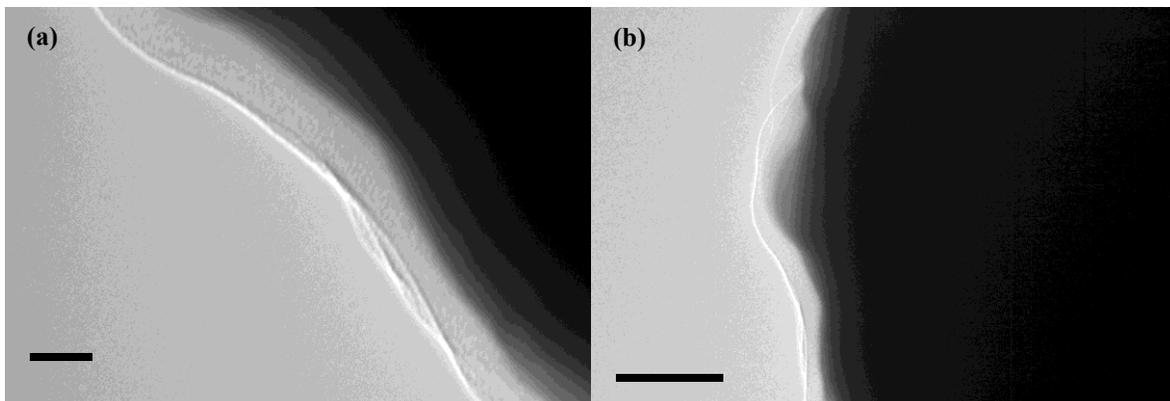


**Fig. 5-5 Análisis cristalográfico de V3 por HRTEM (Zona 2)** El patrón de difracción de electrones corresponde a la zona delimitada, las distancias interplanares obtenidas fueron: 3.37 Å, 2.76 Å y 3.39 Å que corresponden a los planos cristalinos: (100), (101), respectivamente, indicando crecimiento de ZnO en (100) y SiO<sub>2</sub> en (101).



**Fig. 5-6 Análisis cristalográfico de V3 por HRTEM (Zona 3)** El patrón de difracción de electrones corresponde a la zona delimitada, las distancias interplanares obtenidas fueron  $2.82\text{\AA}$  que buscando en la tabla de difracción de RX del  $\text{SiO}_2$ , la  $d_i$  más cercana a este valor experimental es  $d_i = 2.786\text{\AA}$ , que corresponde al plano cristalino (100) indicando crecimiento de ZnO.

### Imágenes de V4 por TEM Tiempo de depósito: 14min.



**Fig. 5-7 Micrografías de V4, por HRTEM, a)** Se observa que la película de AZO es muy gruesa como para caracterizarla cristalográficamente. Es posible que la orilla gris indique presencia del sustrato del sustrato de vidrio debido a un incorrecto desprendimiento de la película antes de ponerla en la rejilla estándar para TEM. **b)** Otra zona de la misma muestra.

### 5.2.3 Discusión de resultados

Se confirmó crecimiento cristalino de ZnO: Al (AZO) en una de las muestras (V3 con  $t_d = 9$  min.) depositadas sobre los sustratos de  $\text{SiO}_2$ , mediante la caracterización por HRTEM. Además, mediante SEM, se pudo conocer su espesor  $t = 737\text{ nm}$ .

Las micrografías de las muestras  $V_1$  y  $V_4$  sintetizadas con tiempos de depósito  $t_d = 7$  min. y  $t_d = 14$  min., revelaron películas gruesas, por lo que no fueron analizadas, como se muestra en las figuras 5-3 y 5-7, respectivamente. A pesar de que el  $t_d$  de  $V_1$  fue inferior al  $t_d$  de  $V_3$ , lo que podría sugerir que no existe una proporción directa entre el tiempo de depósito y el espesor de la película. Sin embargo, esto podría deberse a que la película que se desprendió

del sustrato de SiO<sub>2</sub> no haya quedado suficientemente adherida a la rejilla estándar para HRTEM o a que la muestra se haya contaminado al momento de manipularla durante su preparación para observarla, lo que podría sugerir que además de la película haya habido parte del sustrato de SiO<sub>2</sub>. Por estas razones, se decidió no observar estas muestras en HRSEM.

Por su parte, aunque sólo fue posible obtener micrografías por SEM de V3, se confirmó que esta fue una película delgada con  $t = 737$  nm (fig. 5-2 d), con posible estructura tipo wurtzita hexagonal al indexar las imágenes de TEM se encontró orientación en el plano (100) correspondiente al ZnO, además del plano (101) correspondiente al sustrato de SiO<sub>2</sub>, lo que demuestra que la preparación de la muestra no fue suficientemente correcta.

### 5.3 Caracterización de las películas depositadas sobre los sustratos de sal (NaCl)

La presente sección se subdivide en 3 partes: La primera, se enfoca en evaluar mediante HRSEM, la influencia del NaCl en la morfología de 6 muestras de AZO depositadas a diferentes tiempos de depósito sobre sustratos de NaCl (5.3.1). La segunda parte, aborda la cristalinidad de dichas muestras por HRTEM, donde se revelan crecimientos de AZO con estructura tipo wurtzita hexagonal y presencia de NaCl a partir de la indización de los planos cristalográficos mediante el software Digital Micrograph (5.3.2). Finalmente, se presenta una discusión de estos resultados en 5.3.3.

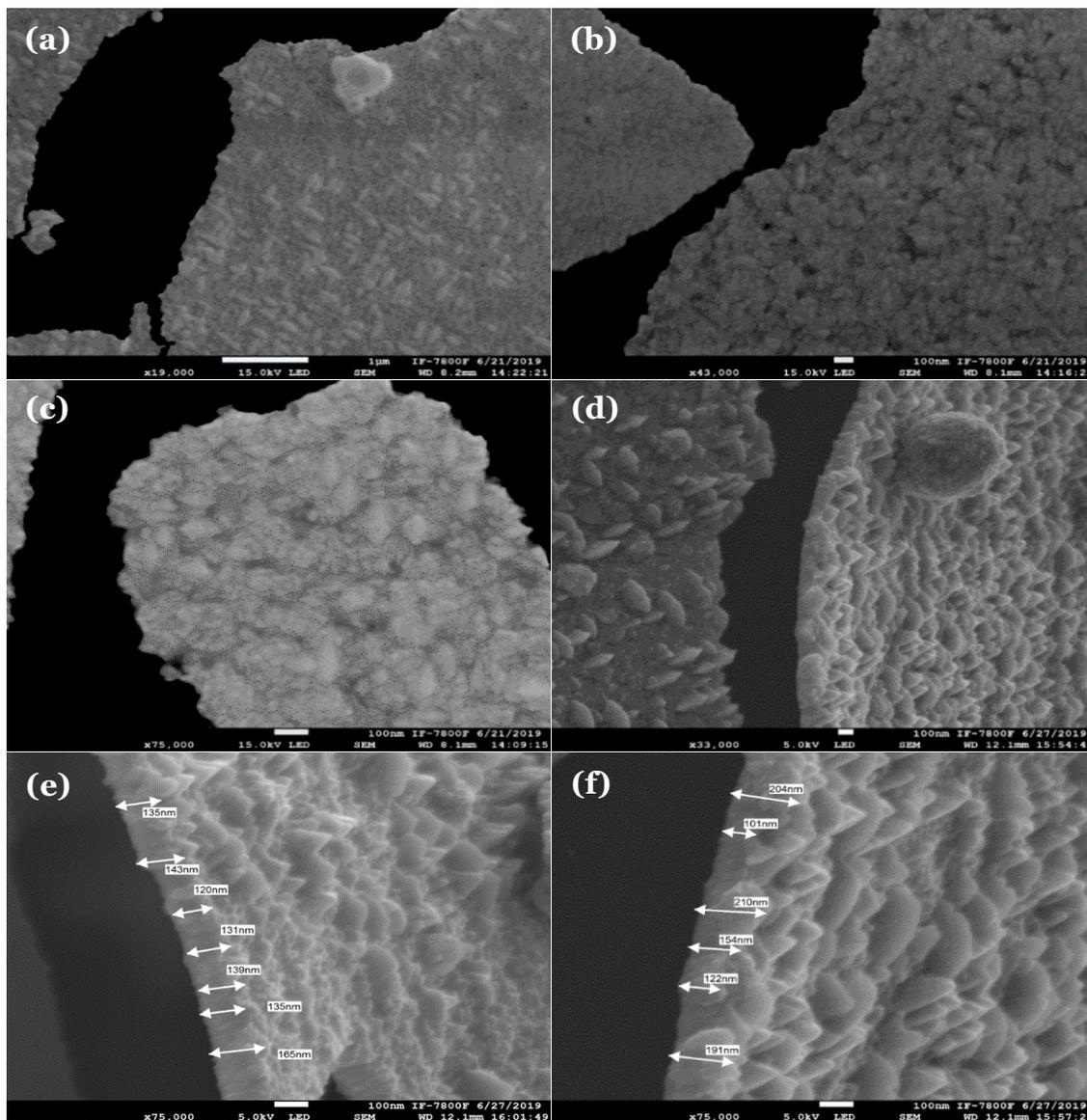
#### 5.3.1 Evaluación morfológica de las muestras por HRSEM, en función del tiempo de depósito

Las micrografías obtenidas por HRSEM (con voltaje de operación  $V = 15$  kV), de las muestras depositadas a diferentes tiempos de depósito, permitieron conocer la superficie y el espesor de 6 películas de AZO depositadas sobre sustratos de NaCl. Estas muestras fueron nombradas como sigue: S1, S2, S3, S4, S5 y S6. La siguiente tabla 5-4 resume los valores de espesor de dichas películas en función de distintos tiempos de depósito y por efecto del NaCl. Es interesante observar que para tiempos de depósito  $1 \text{ min.} \leq t_d \leq 7 \text{ min.}$ , todas las películas tuvieron espesores  $100 \text{ nm.} \leq t \leq 200 \text{ nm.}$  La tabla 5-4 es un resumen de los resultados obtenidos, donde se muestran los espesores, tamaños de grano aproximados y las formas de dichos granos.

**Tabla 5-4.** Valores de espesor  $t$ , tamaños de grano aproximados y formas de grano en función de distintos correspondientes a 8 películas de AZO depositadas sobre sustratos de NaCl, por RPU a  $T = 350^\circ \text{C}$ , en función de diferentes tiempos de depósito,  $t_d$ .

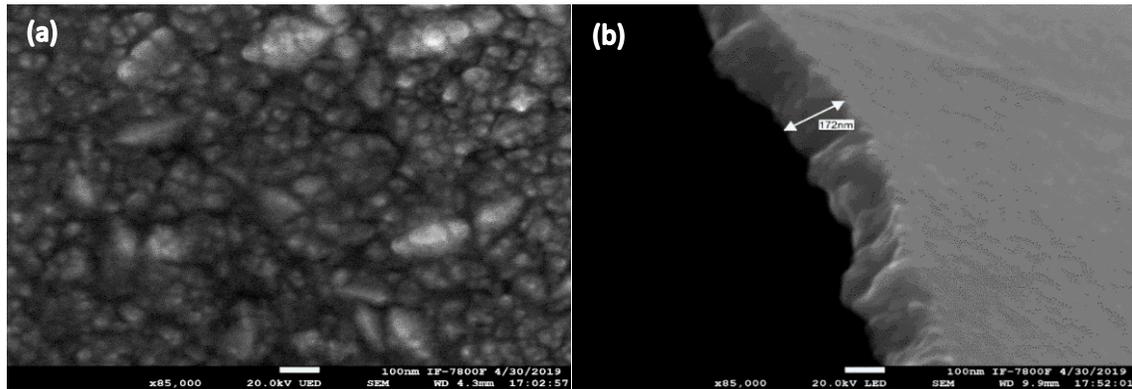
<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de depósito <math>t_d</math> (min.)</b>	<b>Espesor <math>t</math> (nm)</b>	<b>Tamaño de grano aprox. (nm)</b>	<b>Forma de grano</b>
S1	1	120 – 165	200	hojuelas con orientaciones perpendiculares entre sí y conoidales elípticos
S2	3	172	50	Agregados nanotubulares perpendiculares entre sí puntiagudos, semejantes a clusters
S3	4	200	50 – 100	
S3*	4	104 – 202	500	Picos y crecimientos columnares
S4	5	159	50 – 100	Semihexágonos
S5	6	100 – 200	50 – 100	Tendencia a formas semihexagonales
S6	7	104 – 202	100	Hexagonales
S6*	7	190	50 – 100	Hexagonales columnares

**Imágenes por SEM de la muestra S1  
Tiempo de depósito: 1 min.**



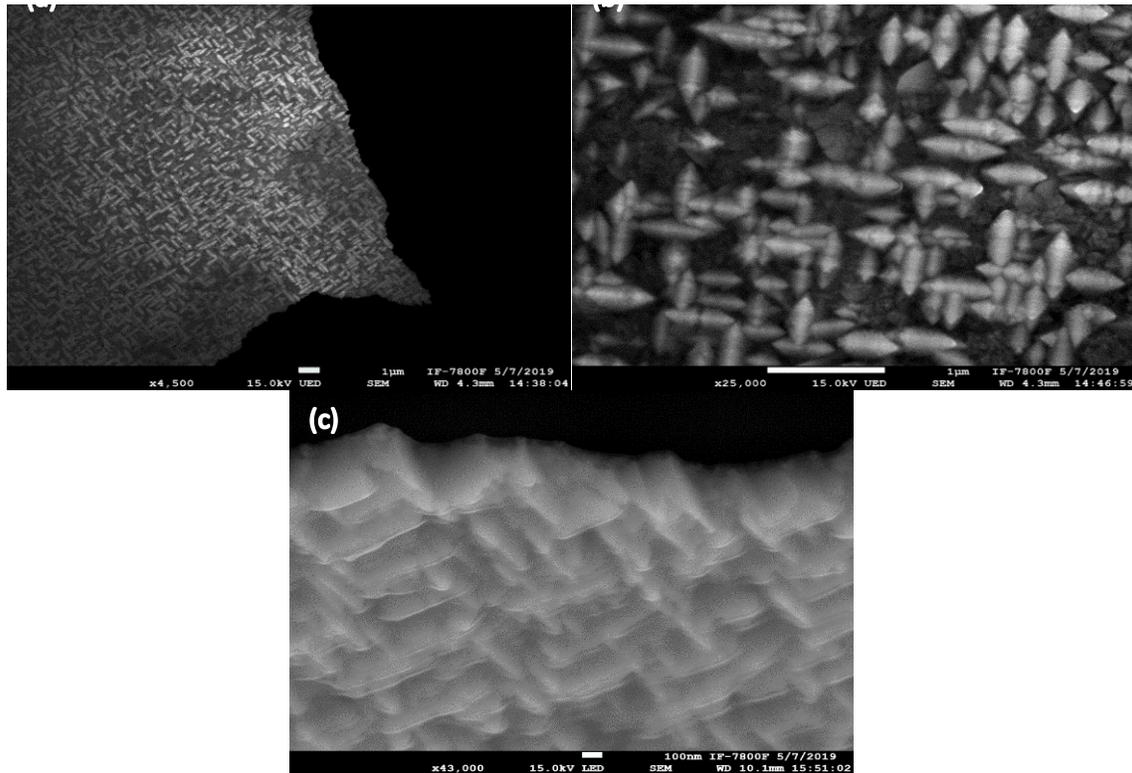
**Fig. 5-7 Imágenes SEM de S1 con  $t_d=1$  min.** a) Superficie con crecimientos granulares en forma de arroces a x19,000, b) y c) Superficie a x75,000 y d) crecimientos en forma de hojuelas incrustadas con orientaciones perpendiculares entre sí, así como formas de picos (o conoidales) a x33,000, con un crecimiento nanoesférico de 500 nm de diámetro, aprox., e) espesor de S1: 120 nm – 165 nm, a x75,000, f) espesor en otra zona de S1: 101 nm – 204 nm. **Observaciones:** Crecimientos de grano nano elípticos, nano conoidales por efecto de la NaCl, con tamaños de grano 100 – 200 nm.

**Imágenes por SEM de la muestra S2**  
**Tiempo de depósito: 3 min.**



**Fig. 5-8. Imágenes por SEM de S2 con  $t_d=3$  min.** a) Superficie de S2 a x 85,000, b) Perfil de S2 con espesor ~ 172 nm, en el mismo rango de grosor que el de S1. **Observaciones:** Crecimientos con agregados elípticos similares a los de S1, pero con algunas secciones transversales y con algunas orientaciones perpendiculares entre sí, con tamaños aproximadamente de 50 nm.

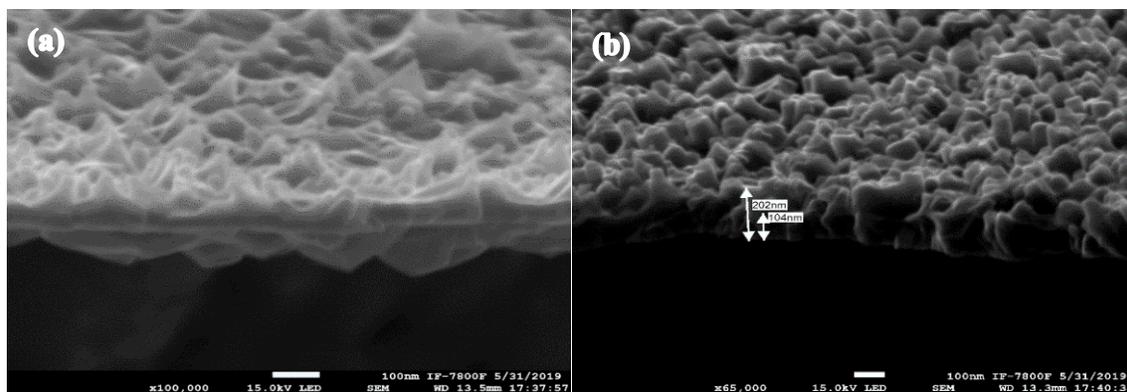
**Imágenes por SEM de la muestra S3**  
**Tiempo de depósito: 4 min.**



**Fig. 5-9. Imágenes por SEM de S3 con  $t_d=4$  min.** a) Superficie de S3, que revela crecimientos en forma de arcos a x4,500, b) Superficie que muestra los crecimientos de a) son agregados nanotubulares a x25,000 c) perfil de S3 a x43,000, donde se aprecia un espesor aproximado de 200 nm, coincidiendo con el límite del rango de espesor de S1. **Observaciones:** agregados de crecimientos nanotubulares con extremos afilados, dichos agregados muestran orientaciones perpendiculares entre sí.

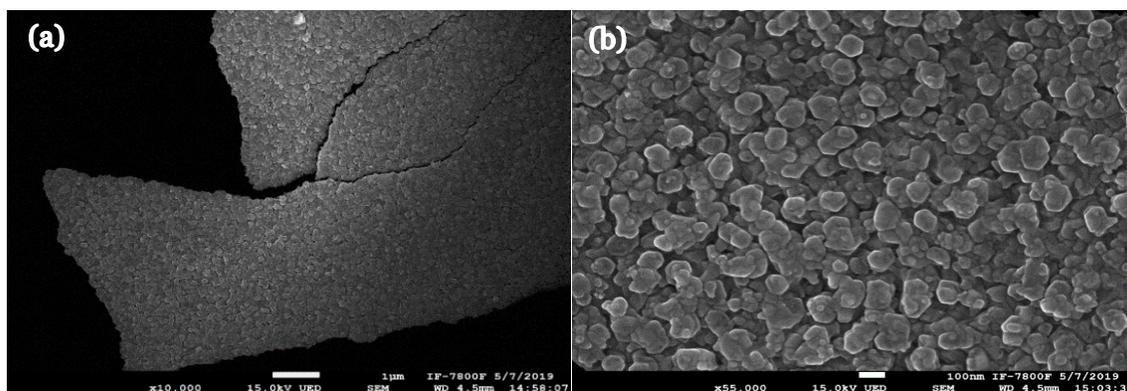
A su vez, fue posible depositar otra película durante el mismo tiempo de depósito que el de S3, la cual se denominó como S3\* (fig. 5-10). A continuación se muestran algunas de sus micrografías, con el fin de compararla con S3.

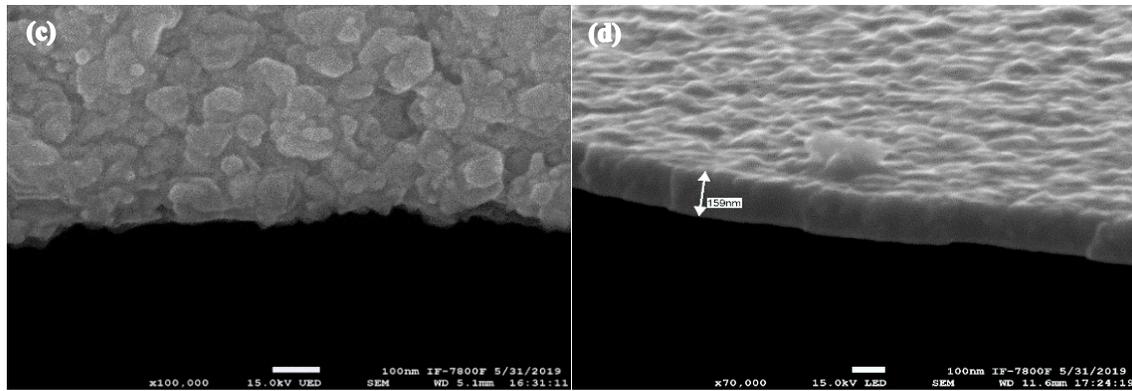
**Imágenes por SEM de S3\***  
**Tiempo de depósito: 4 min.**



**Fig. 5-10 Imágenes por SEM de S3\* con  $t_d=3$  min** a) Superficie no uniforme de S3\* a  $\times 100,000$ , donde se aprecian crecimientos en forma de picos, b) Otra zona de la misma película, cuyo perfil a  $\times 65,000$  permite conocer su espesor de  $\sim 104 - 202$  nm, se observan crecimientos con tendencias columnares con secciones diametrales que oscilan entre  $50 - 100$  nm, aprox.

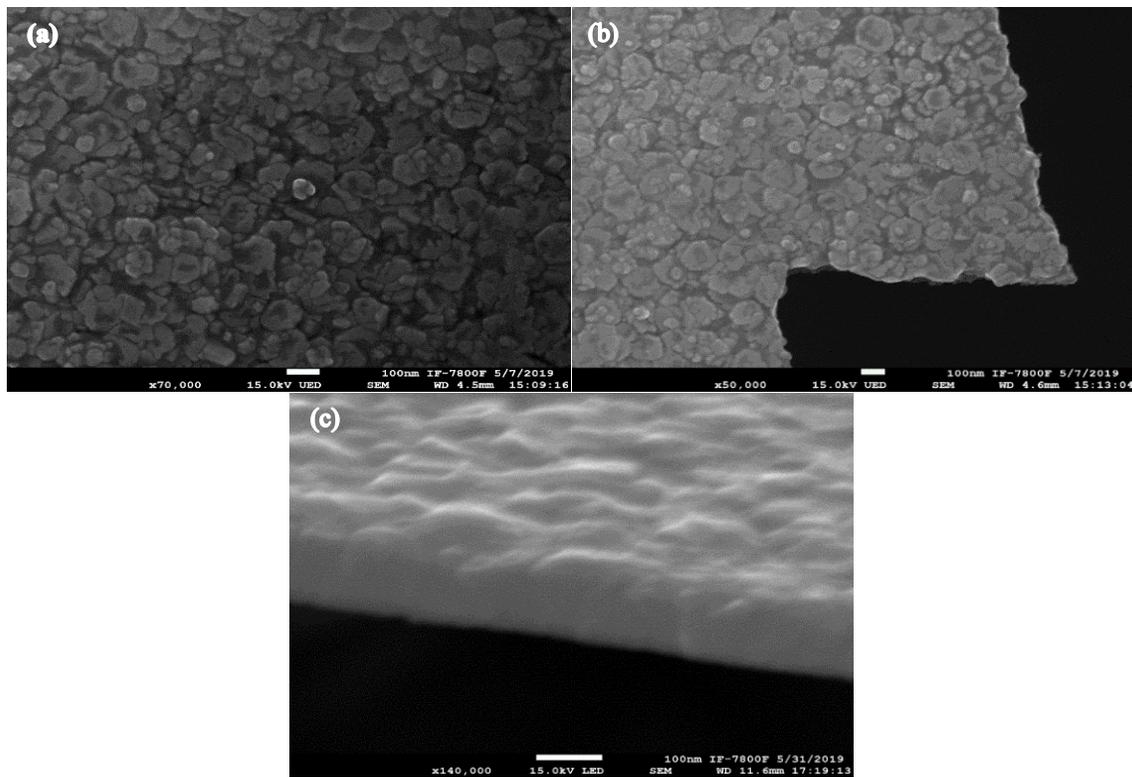
**Imágenes por SEM de S4**  
**Tiempo de depósito: 5 min.**





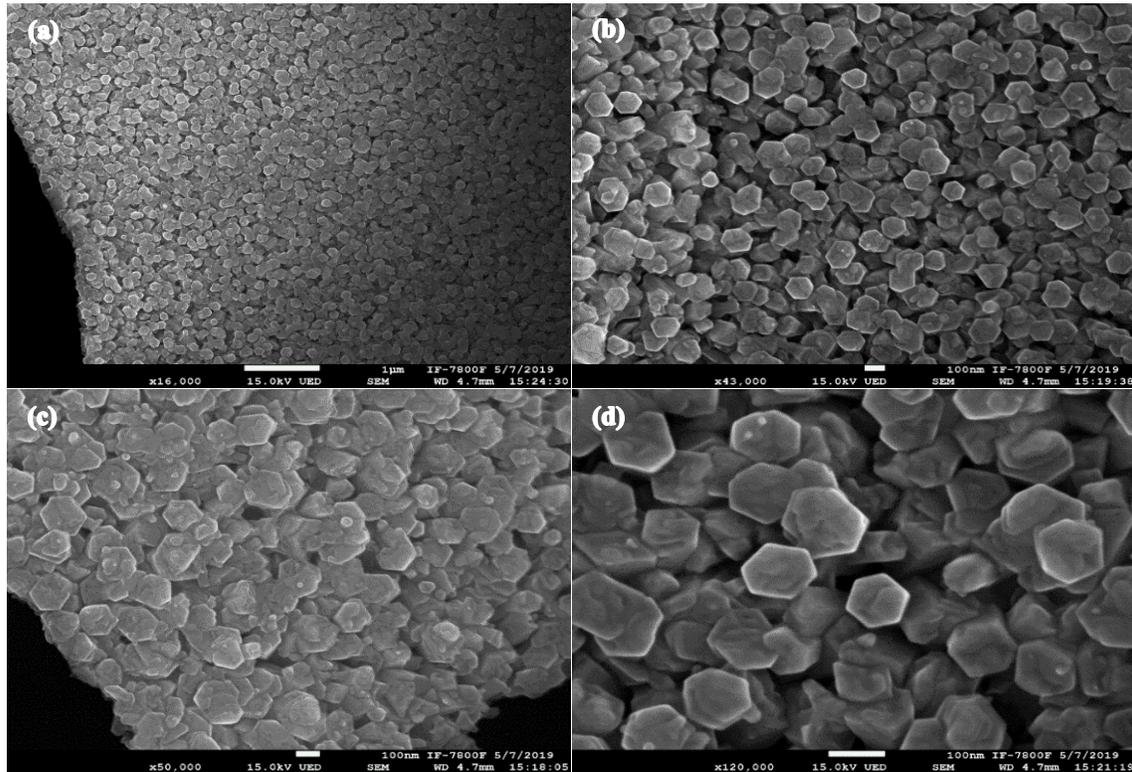
**Fig. 5-11 Imágenes por SEM de S2 con  $t_d=5$  min.** a) Superficie de S4 a x10,000 b) Superficie de S4 a x55,000. c) Superficie de S4 a x100,000. d) espesor  $\sim 159$  nm a x75, 000. **Observaciones:** Comienzan a apreciarse crecimientos con formas semihexagonales y uniformes lo que sugiere posible crecimiento de AZO. Además, se aprecian crecimientos sin espacios intersticiales. El espesor se conserva en el rango de 100 nm –200 nm.

### Imágenes por SEM de S<sub>5</sub> Tiempo de depósito: 6 min.



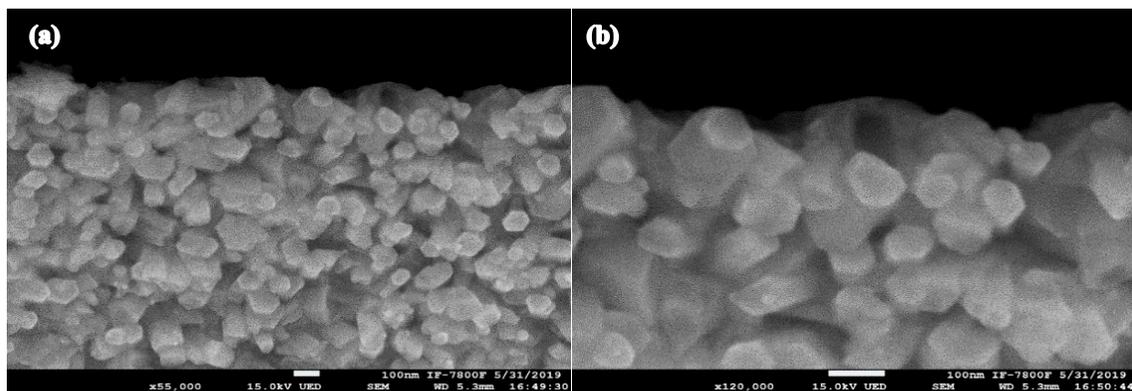
**Fig. 5-12 Imágenes por SEM de S5 con  $t_d=6$  min.** a) Superficie de S5 con crecimientos granulares de 100, nm, aprox., a x70,000 b) Superficie de S5 a x50, 000 c) Perfil de S5 a x140, 000 que revela un espesor  $t \sim 200$  nm. **Observaciones:** Se mantiene la forma de crecimientos con tendencia a formar hexágonos al igual que la muestra S4, aunque menos definidos, lo que sugiere crecimiento de AZO. El espesor se mantiene en el rango de 100 – 200 nm a x140,000.

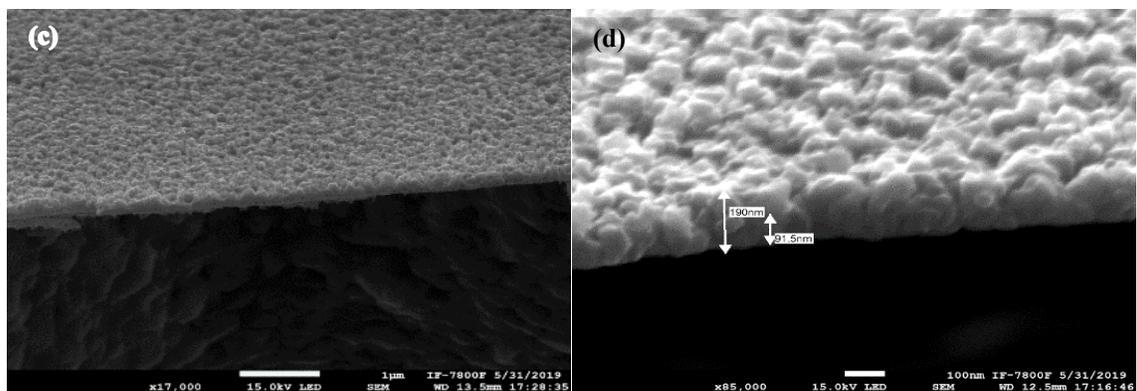
### Imágenes por SEM de S<sub>6</sub> Tiempo de depósito: 7 min.



**Fig. 5-13 Imágenes por SEM de S<sub>6</sub> con  $t_d=7$  min** a) Superficie de S<sub>6</sub> a x16,000 donde la presencia de estructuras hexagonales es evidente y alcanza gran uniformidad b) Superficie de S<sub>6</sub> a x43,000 donde se observa que hay espacios libres entre los granos c) Superficie de S<sub>6</sub> a x50,000 con crecimientos hexagonales bien definidos. d) Superficie de S<sub>6</sub> a x120,000. **Observaciones:** A diferencia de S<sub>5</sub>, se puede apreciar que los crecimientos hexagonales están definidos, lo que confirma presencia de estructura hexagonal de AZO. No hay datos de espesor, Sin embargo, conforme a la caracterización morfológica de S<sub>1</sub> a S<sub>5</sub>, es posible que no rebase los 200 nm.

Con el propósito de conseguir estructuras semejantes a la de S<sub>6</sub>, se sintetizó otra película con el mismo  $t_d$ , denominada: S<sub>6</sub>\* (Fig. 5-14)





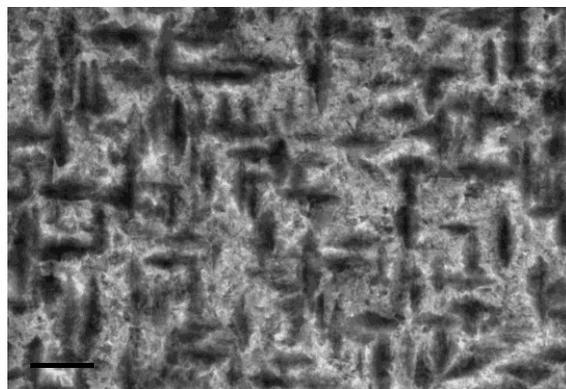
**Fig. 5-14 Imágenes por SEM de S6\* con  $t_d=7$  min.** a) Superficie de S6 a x55,000 b) Superficie de S6 a x120,000 c) perfil de S6 a x17,000 d) perfil a x185,000 con espesor de 190 nm. **Observaciones:** Los resultados son sorprendentes, al igual que S6, se puede observar que los crecimientos también son hexagonales y además son columnares.

### 5.3.2 Cristalinidad por HRTEM, de las muestras depositadas sobre NaCl

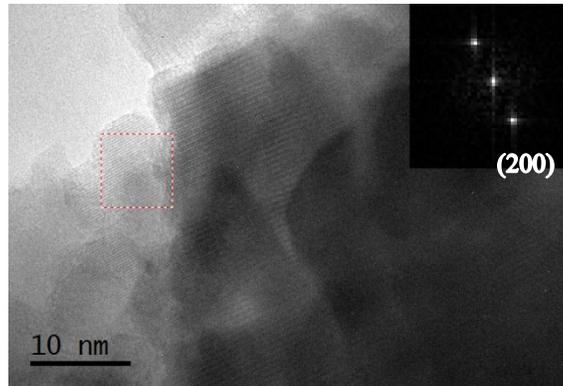
La cristalinidad de las muestras observadas por HRTEM, consistió en hacer un estudio de los cristales presentes en ellas, mediante su orientación en el espacio. Para ello se obtuvieron patrones de difracción de electrones de las micrografías obtenidas por HRTEM de cada muestra, permitiendo conocer las distancias interplanares de las familias de planos de difracción de los cristales a partir de un conjunto de patrones de difracción de electrones obtenidos de diferentes zonas con el fin de confirmar el crecimiento de AZO en los sustratos de NaCl. Este análisis se hizo mediante el software Digital Micrograph y la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO y de la información de DRX para el NaCl [56].

A continuación, se exponen las micrografías HRTEM de las muestras S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7.

#### Imagen de S1 Tiempo de depósito: 1 min.

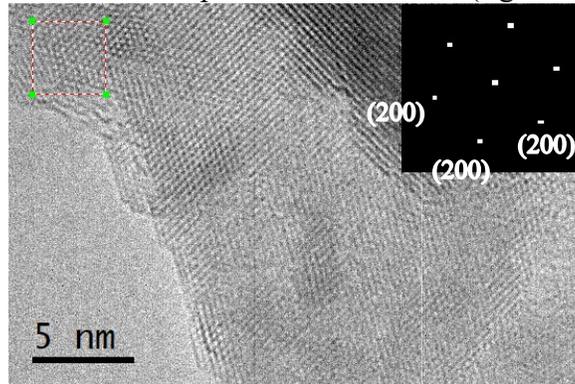


**Figura 5-15 Micrografía de S1 por TEM topografía** en la que se observan crecimientos nanotubulares con orientaciones perpendiculares entre sí.

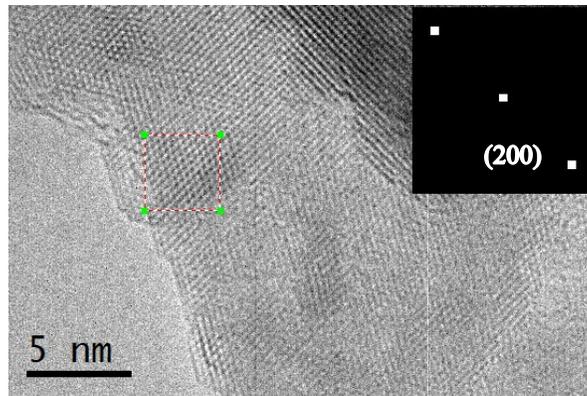


**Fig. 5-16 Imagen por TEM de S1 con  $t_a=1$  min.** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i=2.67\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.

A continuación, se muestra el análisis para otra zona de S1 (fig. 5-17 y fig. 5-18).

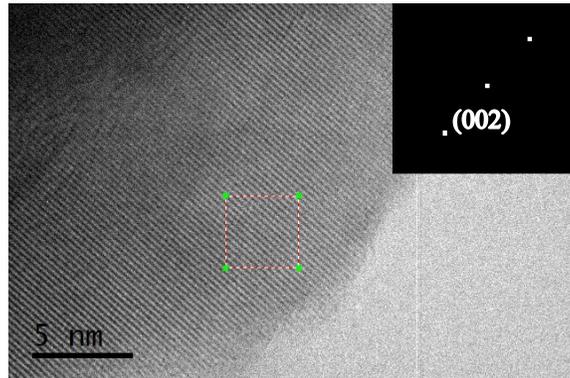


**Fig. 5-17 Imagen por TEM de S1 con  $t_a=1$  min. (zona 2).** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al punto del haz transmitido, de acuerdo a [57] de la NaCl, muestra un pico de difracción con orientación en el plano (200) con distancia interplanar  $d_i=2.84\text{\AA}$ , indicando presencia de NaCl.

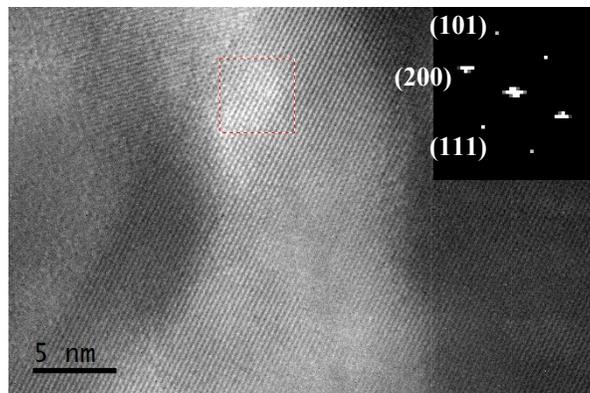


**Fig. 5-18 Imagen por TEM de S1 con  $t_a=1$  min. (zona 3)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. De acuerdo a [56] de la NaCl, muestra un pico de difracción con orientación en el plano (200) con distancia interplanar  $d_i=3.04\text{\AA}$ , indicando presencia de NaCl.

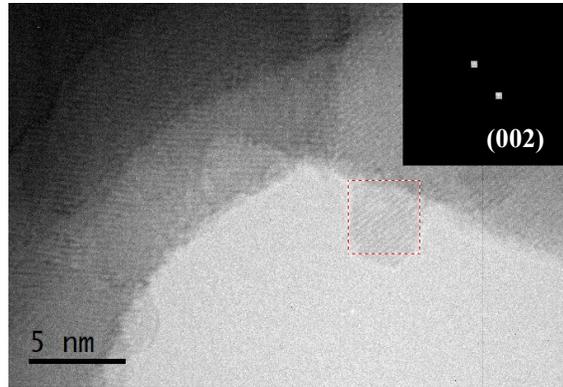
**Muestra S2**  
**Tiempo de depósito: 3 min.**



**Fig. 5-19 Imagen por TEM de S2 con  $t_d=3$  min (zona 1).** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. De acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, la muestra tiene picos de difracción con orientación en los planos (002) con distancia interplanar  $d_i=2.6\text{\AA}$  indicando crecimiento de ZnO.

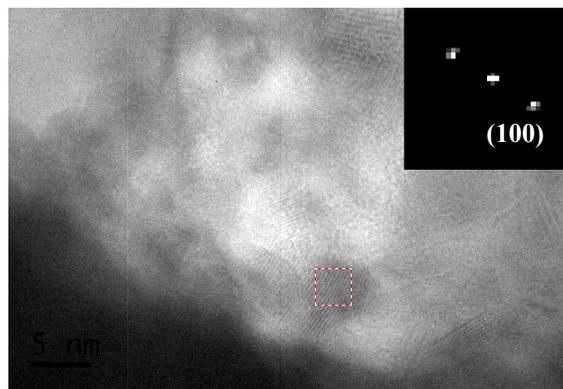


**Fig. 5-20 Imagen por TEM de S2 con  $t_d=3$  min (zona 2)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, las muestras presentan picos de difracción con orientación en los planos (200) y (111), distancias interplanares:  $d_i = 2.93\text{\AA}$  y  $d_i=3.34\text{\AA}$ , respectivamente, ambas revelando presencia de NaCl, y el plano (101) resultó de la  $d_i = 2.51\text{\AA}$ , que indica crecimiento de ZnO.

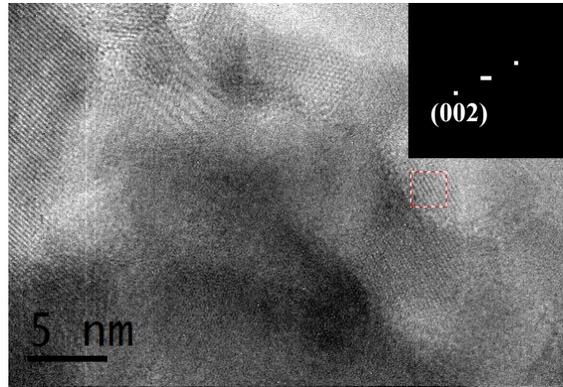


**Fig. 5-21 Imagen por TEM de S2 con  $t_d=3$  min. (zona 3)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes (haces difractados) al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, hay un pico de difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i=2.701\text{\AA}$ , revelando crecimiento de ZnO.

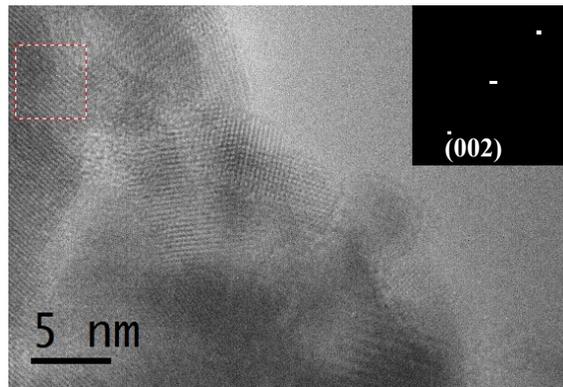
### Muestra S3 Tiempo de depósito 4 min



**Fig. 5-22 Imagen por TEM de S3 con  $t_d=4$  min. (zona 1)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (100) con distancia interplanar  $d_i=2.787\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.

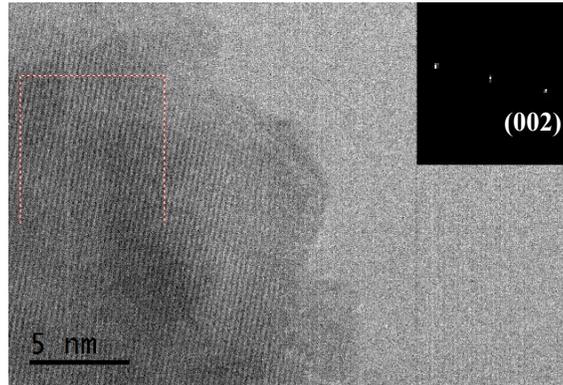


**Fig. 5-23 Imagen por TEM de S3 con  $t_a=4$  min. (zona 2)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i=2.67\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO

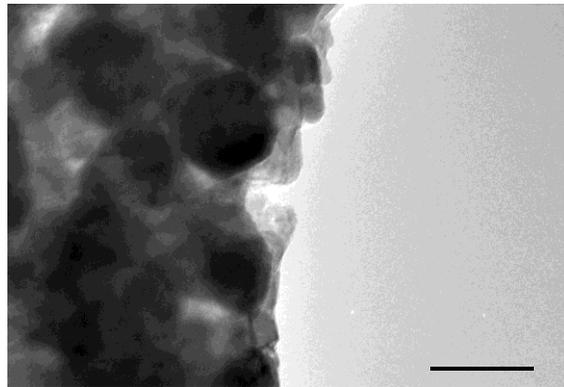


**Fig. 5-24 Imagen por TEM de S3 con  $t_a=4$  min. (zona 3)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i=2.55\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.

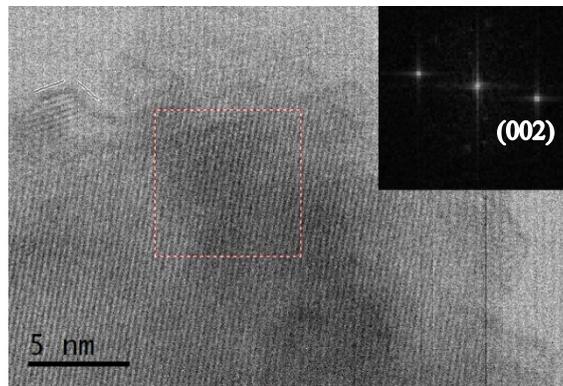
**Muestra S4**  
**Tiempo de depósito: 5 min.**



**Fig. 5-25 Imagen por TEM de S4 con  $t_d=5$  min. (zona 1).** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje  $c$  perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i=2.63\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.



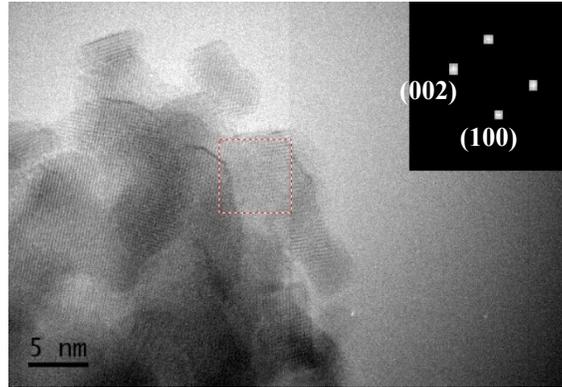
**Fig. 5-26 Imagen por TEM de S4 con  $t_d=5$  min. (zona 2)** Se aprecian los granos, el más notorio tiene facetas definidas y se identifica cierta tendencia a formar hexágonos. Su tamaño de grano ronda entre 50 – 100 nm.



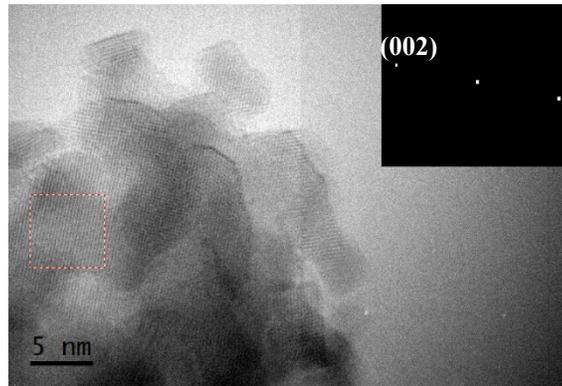
**Fig. 5-27 Imagen por TEM de S4 con  $t_d=5$  min. (zona 3)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de

difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i = 2.67\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.

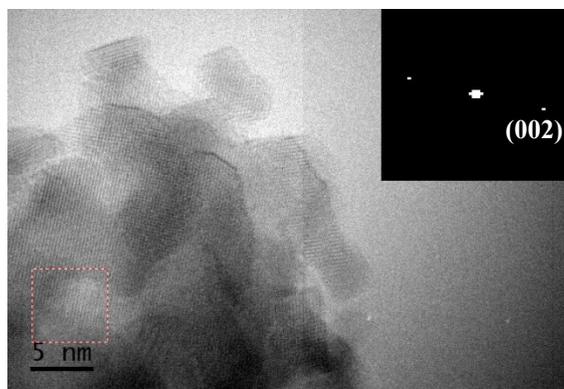
**Muestra S5**  
**Tiempo de depósito: 6 min.**



**Fig. 5-28 Imagen por TEM de S5 con  $t_d = 6$  min. (zona 1)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra picos de difracción con orientación en los planos (100) y (002) con distancias interplanares de  $d_i = 2.5\text{\AA}$  y  $d_i = 2.8\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.

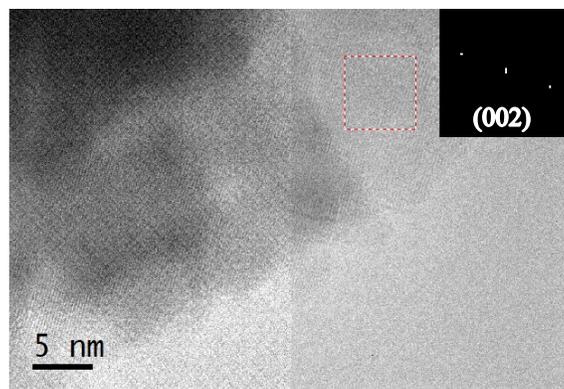


**Fig. 5-29 Imagen por TEM de S5 con  $t_d = 6$  min. (zona 2)** del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i = 2.6\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.

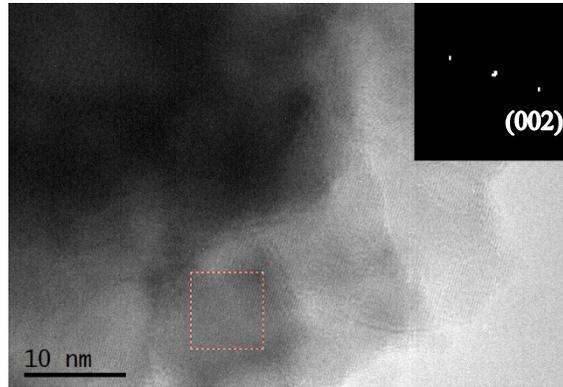


**Fig. 5-30 Imagen por TEM de S5 con  $t_d= 6$  min. (zona 3)** del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i=2.67\text{Å}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.

**Muestra S6**  
**Tiempo de depósito: 8 min.**



**Fig. 5-31 Imagen por TEM de S6 con  $t_d= 8$  min. (zona 1)** Indexación del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (002) con distancia interplanar  $d_i=2.67\text{Å}$ , indicando crecimiento de ZnO.



**Fig. 5-32 Imagen de la muestra S6 por TEM (zona 2) Indexación** del patrón de difracción de electrones de la zona delimitada. Analizando cualquiera de los puntos circundantes al haz transmitido (punto central) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO, que muestra un pico de difracción con orientación en el plano (002), esto es, en el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, con distancia interplanar  $d_i = 2.6\text{\AA}$ , lo que indica crecimiento de ZnO.

### 5.3.3 Discusión de resultados

La muestra S1 con tiempo de depósito  $t_d = 1$  min. (figuras 5-16 a 5-18) en algunas zonas reveló crecimiento de ZnO con orientación en el plano (002), sin embargo, en la mayoría de las zonas que se analizaron predominó NaCl.

La muestra S2 (figuras 5-19 a 5-21) con tiempo de depósito de 3 min., tuvo más crecimientos de ZnO respecto a S1, con orientaciones en el plano (002) y algunos en el plano (110), aunque en la mayor parte de la superficie se encontró presencia de NaCl, también. Se observó en las imágenes TEM, que las líneas de los planos cristalinos de ZnO fueron más pronunciadas que las líneas de NaCl, lo que facilitó la observación de esas zonas con crecimientos de ZnO.

Las muestras S3 y S3\* (figuras 5-22 a 5-24) con  $t_d = 4$  min., revelaron mayor presencia de ZnO respecto a S1 y S2. Sus orientaciones predominaron en los planos (002) y (110). La presencia de NaCl se mantuvo, pero ya no fue predominante como en las muestras S1 y S2. Además, comenzaron a apreciarse formas de granos nanotubulares para S3 y crecimientos con tendencia a formar granos hexagonales y columnares en S3\*.

La muestra S4 (figuras 5-25 a 5-27) con tiempo de depósito de 5 min., mostró en gran parte de su superficie la presencia de ZnO, con orientación predominante en el plano (002). Además, a diferencia de S3, resultó no sólo tener crecimientos granulares, sino que también reveló estructuras facetadas semihexagonales.

La muestra S5 (figuras 5-28 a 5-30) con tiempo de depósito de 6 min, reveló estructuras hexagonales definidas y crecimientos de ZnO, con orientación en el plano (002).

Finalmente, las muestras S6 y S6\* (figuras 5-31 a 5-32) con tiempo de depósito  $t_d = 8$  min., mostraron resultados similares a los de S5 en cuanto a su morfología, espesor y forma y tamaño de grano hexagonal bien definido, con la diferencia de que en la topografía de S6\*

se aprecian crecimientos columnares. La muestra S6 presentó crecimientos de grano con tamaños de grano cercanos a los 100 nm y espesor de 200 nm, y la muestra S6\* también presentó granos también de 100 nm, y su espesor fue de 190 nm. De esta muestra no fue posible obtener imágenes TEM para confirmar su cristalinidad, sin embargo, las imágenes SEM, revelan fuerte evidencia de su cristalinidad. Se analizaron 2 zonas en ella, encontrando orientación en el plano (002) en ambas zonas.

Estos resultados confirman la cristalinidad de las películas depositadas sobre los sustratos de NaCl con crecimiento de ZnO en todas las películas, verificando que es posible crecer películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio sobre sustratos de sal. Además de tener propiedades morfológicas como espesores óptimos como para ser consideradas películas delgadas, con crecimientos tipo wurtzita hexagonal bien definidos, especialmente para tiempos de depósito  $t_d = 7$  min. lo que podría indicar que estas películas sean aplicables como contactos conductores transparentes.

#### 5.4 Ventajas del NaCl en el crecimiento de las películas de AZO

Conforme a los experimentos preliminares, así como a los realizados usando sustratos de sal (NaCl) se confirmó las siguientes ventajas de los sustratos de NaCl respecto a los sustratos de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ).

No requieren un proceso de limpieza riguroso permitiendo ahorros tiempo y recursos materiales.

No requieren cortarse con apoyo de alguna herramienta, tal como el cortador de punta diamante requerido para los sustratos de  $\text{SiO}_2$ .

Conforme a los resultados mostrados presentados en la sección 5.2, los sustratos de NaCl, tuvieron buena adherencia para la síntesis de películas delgadas (100 nm – 200 nm) de AZO, ya que revelaron crecimientos hexagonales bien definidos al ser depositadas con un tiempo de depósito considerablemente menor respecto al tiempo recomendado para realizar los depósitos sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ , lo que manifiesta que el sustrato tiene fuerte influencia en la morfología de las películas de AZO y en el tiempo de depósito requerido para conseguir buenas propiedades morfológicas. Lo anterior permite optimizar la solución química precursora, así como el gas nitrógeno.

La preparación de las muestras para caracterización por microscopía electrónica, se facilita considerablemente al emplear sustratos de NaCl, ya que a diferencia de las películas depositadas sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ , permite obtener muestras mediante simple flotación de la película al colocar cuidadosamente el sustrato de NaCl en agua destilada, sin necesidad de rasparlas como sucede con las películas crecidas sobre  $\text{SiO}_2$ . Esto, además, tiene la ventaja de evitar fracturas en las películas y de ahorrar tiempo.

## Conclusiones

Se sintetizaron películas delgadas de AZO por rocío pirolítico asistido por ultrasonido a temperatura de sustrato de 350 °C, sobre sustratos de vidrio (SiO<sub>2</sub>) y sobre sustratos de sal (NaCl), obteniendo interesantes propiedades morfológicas. Las películas que crecieron sobre SiO<sub>2</sub>, en general, resultaron ser muy gruesas como para ser analizadas, sin embargo, las imágenes SEM de una de ellas con tiempo de depósito  $t_d = 9$  min. revelaron una película delgada, ya que su espesor fue de 737 nm y su análisis cristalográfico mediante TEM, permitió confirmar crecimiento de AZO con orientación en el plano (002).

Por su parte, las micrografías SEM de las películas delgadas de AZO crecidas sobre los sustratos de NaCl, mostraron resultados interesantes del efecto del tiempo de depósito en sus propiedades morfológicas y estructurales. Los espesores de todas las películas oscilaron entre los 100 y los 200 nm, y sus formas fueron bien definidos en todas ellas, encontrándose estructuras tipo wurtzita hexagonal con tiempos de depósito de: 4 min., 5 min. y 7 min. TEM, reveló crecimiento cristalino de AZO en todas ellas, con orientación preferencial en el plano (002), al igual que las películas de AZO crecidas por RPU en los trabajos consultados.

La primera película S1 con  $t_d = 1$  min., tuvo una topografía no uniforme con una combinación de crecimientos granulares en forma de hojuelas elipsoidales y conoidales con tamaños de aproximadamente de 200 nm, con un crecimiento casi esférico en una de sus zonas (fig. 5-7b). Algunos de estos crecimientos en forma de hojuelas presentaron perpendiculares entre sí. El espesor de la película rondó entre los 120 nm – 165 nm.

La segunda película S2 con  $t_d = 3$  min., tuvo una topografía no uniforme con una combinación de crecimientos granulares grandes y pequeños, donde aparentemente los granos pequeños al crecer, tienden a formar agregados en forma de pastillas elipsoidales seccionadas. A partir de SEM, se estimó que el tamaño promedio de sus granos haya sido de unos 50 nm. Siendo los granos grandes semejantes a los elipsoidales de S1. Su espesor fue de 172 nm.

La tercera película S3, con  $t_d = 4$  min., reveló una topografía con crecimientos de agregados nanotubulares con extremos puntiagudos y disposiciones perpendiculares entre sí, formando arreglos semejantes a cruces, se observan espacios libres entre estos arreglos, su topografía es casi uniforme y las dimensiones longitudinales y diametrales de estas estructuras nano tubulares fueron de alrededor 500 nm – 700 nm y 300 nm, respectivamente. Su espesor rondó los 200 nm. Otra película con el mismo  $t_d$ : S4\* presentó crecimientos piramidales a x30,000, pero a x65,000 reveló crecimientos con tendencia a formar columnas hexagonales sin espacios entre sí. Su espesor rondó de 104 nm – 202 nm.

La cuarta película S4 con  $t_d = 5$  min., presentó una topografía casi uniforme con crecimientos hexagonales, aparentemente sin espacios entre sí con tamaños de grano alrededor de 100 nm, y mucho más definidos que los que se aprecian en S3. Su espesor fue de 160 nm.

La quinta película: S5 con  $t_d = 6$  min., mostró una topografía uniforme con una combinación de crecimientos granulares grandes y pequeños poco definidos aparentemente sin espacios entre sí. Su espesor fue de 100 nm, aprox.

La sexta película S6 con  $t_d = 7$  min., mostró una topografía más uniforme con crecimientos hexagonales bien definidos y de tamaños promedio semejantes entre sí de 100 nm, además se observan algunos espacios libres entre ellos a  $\times 43,000$ . Aunque no fue posible obtener micrografías de su espesor, se estima que haya rondando los 200 nm, debido al espesor promedio de las películas anteriores. Otra película con el mismo  $t_d$ : S6\* tuvo una topografía casi uniforme con crecimientos semejantes a los de S6 aunque con crecimientos columnares además de hexagonales. Entre las columnas se observan espacios libres e inclinaciones no paralelas entre sí. Su espesor fue de al menos 190 nm.

En los depósitos realizados con tiempos de depósito de 5min. y 7 min., se apreciaron granos con formas facetadas semihexagonales y hexagonales, respectivamente. Además, a los 7min., se observó un perfil en forma columnar. Por lo tanto, estos resultados demostraron que la estabilidad de la forma de grano del AZO se puede controlar y mejorar mediante el tiempo de depósito del AZO, y que, a los 7min., comienzan a formarse crecimientos hexagonales columnares. Por su parte, la variación del espesor de un depósito a otro, no varió notoriamente, manteniéndose en 100 – 200 nm.

Es posible que los depósitos de AZO realizados sobre sustratos de NaCl durante  $t_d = 1$  min. y  $t_d = 3$  min. tengan propiedades hidrofóbicas, ya que se observó que su morfología es semejante a la adquirida en la formación de níquel por efecto de la NaCl [58].

Conforme a las propiedades morfológicas adquiridas por las películas de AZO depositadas sobre NaCl, es posible que haya una proporción directa entre el tiempo de depósito y la formación de crecimientos hexagonales en las películas, sin embargo, hay un límite de tiempo para que estas sean consideradas películas delgadas y además habría que investigar cómo cambia dicha morfología en función de otros tiempos superiores a los empleados para el presente trabajo.

Comparando los experimentos preliminares basados en el crecimiento de películas de AZO sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> con los sintetizados sobre los sustratos de NaCl, fue más práctico, ya que los sustratos de NaCl a diferencia de los de SiO<sub>2</sub>, no requieren un proceso de limpieza. Otra ventaja de trabajar con sustratos de NaCl, es que no necesitan cortarse como los sustratos de SiO<sub>2</sub> debido a que su estructura cristalina permite obtener pequeños trozos por simple quiebre.

Además, en las películas crecidas sobre los sustratos de NaCl vs SiO<sub>2</sub>, hubo crecimientos hexagonales en tiempos de depósito considerablemente inferiores a los que se requieren para depositar películas de AZO sobre SiO<sub>2</sub>, lo que sugiere una mejor adherencia del AZO a la NaCl que al SiO<sub>2</sub>. En otras palabras, la velocidad de crecimiento entre los tipos de sustrato empleados en esta investigación es muy diferente, lo que demuestra que el tipo de sustrato también es un parámetro con considerable influencia en la morfología de las películas de AZO por RPU, ya que las películas depositadas sobre NaCl crecen más rápido que las películas sobre SiO<sub>2</sub>, indicando que la NaCl presenta mayor actividad química que el SiO<sub>2</sub> para el crecimiento de películas de AZO por RPU.

Por su parte, el sistema de rocío pirolítico del IFUNAM, podría mejorar al adaptarle un sensor de flujo y un sistema que permita la entrada automática de solución precursora al cilindro contenedor de la misma para facilitar al operador del sistema, realizar los depósitos con mayor eficiencia.

En resumen, es posible crecer películas de AZO sobre sustratos de NaCl, mediante la técnica de RPU a  $T = 350^{\circ} \text{C}$  con buenas propiedades morfológicas, consiguiendo optimizar tiempos y materiales respecto a los requeridos para los depósitos sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ , además de facilitar la caracterización por TEM, respecto a la que permiten los sustratos de  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, todavía existen áreas de oportunidad que tendrían que ser abordadas en futuras investigaciones; en especial, aquellas relacionadas con lograr una excelente reproducibilidad.

## Bibliografía

- [1] W. MacDonald, «Engineered films for display technologies,» *J. Mater. Chem*, vol. 14, nº 1, pp. 4-10, 2004.
- [2] S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, New York: Springer, 2010.
- [3] S. Fernandez y F. Naranjo, «Optimization of aluminium - doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio - frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94*, pp. 157-163, 2010.
- [4] S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, New York: Springer, 2010.
- [5] S. Marouf et al, «Low- Temperature spray coating of high - performing ZnO : Al films for transparent electronics,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 299 - 308, 2017.
- [6] C. Muiva, T. Sathiaraj y K. Maabong, «Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications,» *Ceramics International*, nº 37, pp. 555-560, 2011.
- [7] B. Szyszka et al, «Recent development in the field of transparent conductive oxide for spectral selective coating, electronics and photovoltaics,» *Current Applied Physics*, 2012.
- [8] T. Minami y T. Miyata, «Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films,» *Thin Solid Film*, pp. 1474-1477, 2008.
- [9] J. Kim et al, «Effect of rapid thermal annealing on electrical and optical properties of Ga doped ZnO thin films prepared at room temperature,» *J. Appl. Phys*, 2006.
- [10] J. Huang et al, «Growth of high-quality epitaxial ZnO films on (10-10) sapphire by atomic layer deposition with flow-rate interruption method,» *Surface and Coating Technology*, pp. 323-327, 2013.
- [11] T. Von Toon y T. Truong, «Aluminum doped zinc oxide deposited by atomic layer deposition and its applications to micro/nano devices,» *Nature*, nº 1204, 2021.
- [12] M. Rivera et al, «Low temperature pyrosol - deposition of aluminium - doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts,» *Thin Solid Films 605*, pp. 108-115, 2016.
- [13] H. Tanaka et al, «Low resistivity polycrystalline ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition,» *Journal of Vacuum Science & Technology*, pp. 1757-1762, 2004.
- [14] K. Kumar et al, «Effect of potential voltages on key functional properties of transparent AZO thin films prepared by electrochemical deposition method for optoelectronic applications,» *Journal of Materials Research*, pp. 1523-1533, 2018.

- [15] M. Mickan et al, «Room temperature deposition of homogeneous, highly transparent and conductive Al-doped ZnO films by reactive high power impulse magnetron sputtering,» *Materials and Solar Cells*, pp. 742-749, 2016.
- [16] R. Chauhan y R. Anand, «RF sputtered Al- doped ZnO thin films: optoelectrical properties and application in photovoltaic devices,» *Phys. Status Solidi*, pp. 1-9, 2014.
- [17] H. Liu et al, «Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices,» *Superlattices and Microstructures*, pp. 458-484, 2010.
- [18] Y. Li et al, «Transparent and conductive Ga-doped ZnO films grown by low pressure metal organic chemical vapor deposition,» *J. Vac. Sci. Technol*, pp. 1063-1068, 1997.
- [19] «Supporting Nomination for Toxicology Evaluation by the National Toxicology Program,» U.S, 2019.
- [20] R. Zhao y R. Liu, «Indium oxide nanoparticles induce lung intercellular toxicity between bronchial epithelial cells and macrophages,» *Journal of Applied Toxicology*, pp. 1636-1646, 2020.
- [21] H. Li, «Indium oxide nanoparticles induce lung intercellular toxicity,» *Journal of Applied Toxicology*, p. 10, 2020.
- [22] A. Alkahtane, «Indium tin oxide nanoparticles-mediated,» *Toxicological & Environmental Chemistry Reviews*, 2015.
- [23] J.-H. L. a. J. Kanicki, «An Alternative Transparent Conducting Oxide to ITO,» *Matrix Liquid Crystal Displays*, 1995.
- [24] F. Bloch, «About the quantum mechanics of the electrons in crystal lattices,» *Solid state physics project*, vol. 211, 2018.
- [25] S. Dave, «What are the postulates of the Valence bond theory?,» India, 2019.
- [26] K. Chopra, «TRANSPARENT CONDUCTORS,» *ELECTRONICS AND OPTICS*, p. 8, 1982.
- [27] O. Nwakanma, V. Subramaniam y A. Morales-Acevedo, «Properties Of Ultra-Thin Radio-frequency Sputtered Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films For Solar Cell Applications,» 2020.
- [28] S. Rahmane y M. Djouadi, «Optoelectronic properties of ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-7.,» 2020.
- [29] S. Pung, «Growth and morphology evolution of ZnO nanowires synthesized by chemical vapor deposition,» *Crystal Growth: Theory, Mechanisms and Morphology*, 2012.
- [30] F. Steinhaur, «Modeling Spray Pyrolysis Deposition,» 2013.
- [31] D. Perednis y L. Gauckler, «Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis.,» *Journal of Electroceramics*, pp. 103-111, 2005.

- [32] «<http://www.boletin.upiita.ipn.mx/index.php/ciencia/629-cyt-numero-50/1170-deposicion-por-rocio-pirolitico-spray-pirolisis-deposition>,» [En línea].
- [33] K. Kaneko, Kawasaki y Kaneda, «Spray Pyrolysis Deposition for Thin-Film Formation and Its Application to SCD study,» 2009.
- [34] R. Cisneros, «Depósito y evaluación del factor de merito de contactos conductores transparentes de ZnO: Al y Grafeno /ZnO: Al mediante la técnica de rocío pirolítico asistido por ultrasonido,» Universitaria, 2018.
- [35] H. Amani, «Investigation of deposition in spray pyrolysis sultrasonic for fabrication of solid oxide fuel cell cathode,» Valencia, 2008.
- [36] I. Al-Haj, «Introductory Chapter: Pyrolysis. Recent Advances in Pyrolysis,» 2020.
- [37] K. Januszewicz, «Activated Carbon Produced by Pyrolysis of Waste Wood and strow for potential wasterwater adsorption,» *Materials*, vol. 13, nº 2047, 2020.
- [38] R. Cisneros, «Depósito y evaluación del factor de mérito de contactos conductores transparentes de ZnO: Al y grafeno /ZnO: Al mediante la técnica de Rocío pirolítico ultrasónico,» UNAM, Universitaria CDMX, 2018.
- [39] D. Bachu, G. Sankar y I. Parkin, «Aerosol asisted chemical vapor deposition of transparent conductive zinc oxide films,» *Chemical Material*, pp. 4704-4710, 2012.
- [40] S. Young, K. Leong y X. Hou, «Growth and Morfology Evolution of ZnO Nanowires Synthesised By Chemical Vapor Deposition,» 2012, p. 158.
- [41] L. Pastor y M. Hill, «Obtención y caracterización de heterouniones de Cu2O/ZnO de película delgada para aplicaciones fotovoltaicas,» p. 2020.
- [42] J. Chang et al, «The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, pp. 258-264., 2002.
- [43] E. Ray, *Physical Principles of Electon Microscopy*, Alberta, Canadá: Springer, 2005.
- [44] D. Bright, S. Ginley y Clark, «Transparent,» *MRS BULLETIN*, pp. 15-18, 2000.
- [45] T. Chou et al, «Hierarchically Structured ZnO Film for Dye-Sensitized Solar Cells,» *Advanced Materials*, pp. 2588-2592, 2007.
- [46] E. Da Silva et al, «Morphological and electrical evolution of ZnO: Al thin films depositen by RFmagnetron sputtering onto glass substrates,» *Materials Research*, pp. 1384-1390, 2014.
- [47] J. Yoo y J. K. S. Lee, «High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin solar cells,» *Thin Solid Films*, pp. 480-481, 2005.

- [48] J. Gutiérrez, «Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas empleadas en estructuras electroluminiscentes depositadas por rocío pirolítico ultrasónico,» 2016.
- [49] Z. Lu et al, «Synthesis of aluminium doped ZnO nanocrystales with controllable morphology and enhanced conductivity,» *Mater. Chem.* 21, pp. 4161- 4167, 2011.
- [50] J. Chang et al, «Effects of substrate temperature on the properties of transparent conducting AZO thin films and CIGS solar cells,» *Surface and coating technology*, pp. 573-577, 2013.
- [51] M. Caglar, «The effecto of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by sspray pyrolysis method,» *Mater electron*, vol. 19, 2008.
- [52] E. Bacaksiz et al, «Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*,» vol. 518, nº 15, 2010.
- [53] G. Kenanakis, «Ultrasonic spray pyrolysis growth of ZnO and ZnO:Al nanostructured films: Applications for photocatalytics,» 60, pp. 752-759, 2014.
- [54] «[https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/674753?lang=es&region=MX&cm\\_sp=Insite-\\_caContent\\_prodMerch\\_gruCrossEntropy-\\_prodMerch10-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/674753?lang=es&region=MX&cm_sp=Insite-_caContent_prodMerch_gruCrossEntropy-_prodMerch10-1),» [En línea].
- [55] R. Cisneros, «Depósito y evaluación del factor de merito de contactos conductores transparentes de ZnO: Al y Grafeno /ZnO: Al mediante la técnica de rocío pirolítico asistido por ultrasonido,» Noviembre 2018.
- [56] «<https://materialsproject.org>,» [En línea].
- [57] «<https://materialsproject.org/materials/mp-22862/>, s.f.,» [En línea].
- [58] J. Lee, «Effect of NaCl in a nickel electrodeposition on the formation,» 2017.
- [59] K. Li et al, «Electrical and Optical Properties of Nb-doped SrSnO 3 Epitaxial Films Deposited by Pulsed Laser Deposition,» *Nanoscale research letters*, pp. 1-10, 2020.
- [60] R. Wallace, «Synthesis of ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis and characterisation protocol,» *Journal of Materials Science*, p. 6393–6403, 2013.