



CLASIF. 7A404.2 B47 2010
ADQUIS. SSI: 169
FECHA: 18 Agosto 2011
PRECED. Don. 2011

ID: 174510-1001

Dedico esta tesis:

- A ti señor por tu infinito amor y sabiduría con el cual me guiaste a seguir adelante. Gracias por darme fuerza para concluir este proyecto tan ambicioso que me planteo hace más de 2 años.
- A mis padres Leticia Torres Hernández y Dagoberto Berumen Carlos quienes realizaron un esfuerzo sobrehumano para que yo continuara con mi formación académica y que a pesar de los momentos difíciles siempre que lo necesité me ayudaron económicamente. Gracias también por el todo el amor que me han dado.
- A mi esposa Victoria Vázquez Campa por todo el amor, cariño y apoyo que me dio en este proceso. Gracias por levantarme el ánimo en los momentos difíciles y por hacerme ver las cosas de una manera más clara. Gracias por estar siempre a mi lado.
- A todos mis compañeros y amigos que encontré en esta maestría y con los cuales pase inolvidables momentos de alegría, a Richard, Richo, Fundi, Champ, Adna, Cheli, Barro, Macanitas, Jani, Clau, Issis, Wen, Juanito, Abril y Ali. También agradezco a toda la comunidad del CINVESTAV Unidad Querétaro que me brindo su amistad.

*Agradezco de forma muy especial:*

- A mis directores de tesis, la Dra. Rebeca Castanedo Pérez por todo el tiempo y esfuerzo dedicado a este trabajo de tesis así como por su apoyo moral sin el cual no hubiera podido seguir adelante, y al Dr. Gerardo Torres Delgado por su asistencia en los detalles teóricos y experimentales, y por la disposición para la revisión de este trabajo.
- A mi comité integrado por los doctores Sergio Jiménez Sandoval y José Santos Cruz por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis así como los atinados comentarios que sirvieron para enriquecer este trabajo de tesis.
- A los auxiliares de laboratorio, Q. Cyntia I. Zúñiga y M.C. Joaquín Márquez, por la capacitación que me dieron para el uso del laboratorio así como su eficiencia para resolver los problemas surgidos en el.
- A mis compañeros de laboratorio Miguel Flores y Eunice quienes siempre tuvieron tiempo para resolver mis dudas sobre el trabajo experimental realizado. También debo agradecer a Arturo Martínez y a Daisy Torres quienes estuvieron conmigo en el proceso de familiarización de los equipos de laboratorio y su ayuda en los detalles técnicos del proceso de preparación de soluciones, y en quienes encontré una gran amistad.
- Al Ing. Martín A. Hernández por su asistencia en las mediciones de rayos X.
- A los Doctores Aldo Romero, Alberto Herrera, Francisco Espinoza, Rebeca Castanedo, Francisco Pérez, Juan de Dios Figueroa, Sergio Jiménez, Alejandro Manzano y Gerardo Torres por el conocimiento transmitido en los

diferentes cursos impartidos que ayudaron a mi formación personal y que tanto agradezco.

- A la Lic. Emma G. Santillán quien me ayudó en el área de biblioteca e hizo más fácil la búsqueda de material bibliográfico.
- A CINVESTAV Unidad Querétaro por las facilidades económicas y de infraestructura otorgadas durante este proceso académico.
- A CONCYTEQ por el apoyo económico brindado para la divulgación de este trabajo en el XIX International Materials Research Congress 2010.
- A CONACYT por el apoyo económico otorgado durante la realización de esta maestría y sin el cual no hubiera podido completar esta etapa de mi vida.

# Índice

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tablas .....	xii
Resumen .....	xiii
Abstract.....	xiv
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>5</b>
<b>2 ANTECEDENTES .....</b>	<b>6</b>
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>7</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>9</b>
<b>4.1 ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES .....</b>	<b>10</b>
4.1.1. Características Generales .....	10
4.1.2. Aplicaciones .....	11
4.1.3. Técnicas de Crecimiento.....	11
<b>4.2. ÓXIDO DE ZINC (ZnO).....</b>	<b>12</b>
4.2.1 Estructura Cristalina y Parámetros de Red.....	12
4.2.2. Energía de Ancho de Banda .....	14
4.2.3. Propiedades Mecánicas.....	16

<b>4.2.4. Propiedades Eléctricas.....</b>	<b>16</b>
<b>4.2.5. Propiedades Ópticas.....</b>	<b>17</b>
<b>4.3. ÓXIDO DE ESTAÑO (SnO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>20</b>
<b>4.3.1. Características Generales.....</b>	<b>20</b>
<b>4.3.2. Aplicaciones.....</b>	<b>24</b>
4.3.2.1. Sensores de Gases .....	24
4.3.2.2. Cristales de baja emisividad.....	25
4.3.2.3. Celdas Solares .....	25
4.3.2.4. Paneles de Control Táctil .....	26
4.3.2.5. Espejos y Cristales Electrocrómicos.....	27
<b>4.4. LA TÉCNICA DE SOL-GEL.....</b>	<b>28</b>
<b>4.4.1. Antecedentes Históricos .....</b>	<b>29</b>
<b>4.4.2. Aspectos Químicos .....</b>	<b>30</b>
<b>4.5.1. Caracterización Estructural .....</b>	<b>33</b>
4.5.1.1. Difracción de Rayos X .....	33
4.5.1.1.1. Ley de Bragg.....	34
4.5.1.1.2. Métodos de Difracción de Rayos X .....	35
4.5.1.1.3. El estado cristalino .....	35
4.5.1.1.4. Método del polvo policristalino.....	37
4.5.1.1.5. Tamaño de grano .....	38
4.5.1.1.6. Análisis de Esfuerzos.....	39

4.5.1.1.7. Mecanismo de la deformación plástica .....	40
4.5.1.1.7.1. Deslizamiento de las dislocaciones .....	40
4.5.1.1.8. Método de Warren – Overbach .....	41
4.5.1.1.9. Método de Williamson – Hall.....	42
4.5.1.1.9.1. Factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos. ....	42
4.5.1.1.10. Stress y Stress residual.....	43
4.5.1.1.11. Stress uniaxial .....	43
4.5.1.2. Perfilometría.....	44
4.5.1.2.1 Perfilómetro.....	44
4.5.1.2.1.1. Perfilómetros de contacto .....	45
4.5.1.2.1.2. Ventajas de los perfilómetros de contacto: .....	45
4.5.1.2.1.3. Perfilómetros de no-contacto .....	46
4.5.1.2.1.4. Ventajas de perfilómetros ópticos .....	46
<b>4.5.2. Caracterización Óptica.....</b>	<b>46</b>
4.5.2.1. Espectroscopia UV Vis .....	46
4.5.2.2. Aplicaciones .....	47
4.5.2.2.2. Compuestos orgánicos.....	47
4.5.2.3. Ley de Beer-Lambert.....	49
4.5.2.4. Espectrofotómetro Ultravioleta –Visible. ....	49
4.5.2.5. Espectro Ultravioleta-Visible. ....	51

4.5.2.6. Ancho de Banda Prohibida .....	52
4.5.2.6.1. Absorción Fundamental.....	52
4.5.2.7. Determinación de espesores mediante espectros de transmisión.....	53
<b>4.5.3. Caracterización Eléctrica .....</b>	<b>55</b>
4.5.3.1. Método de 4 puntas. ....	55
4.5.3.2. Factor de corrección de la resistividad.....	56
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>57</b>
<b>5.1. LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS.....</b>	<b>58</b>
5.1.1. Limpieza de los sustratos de vidrio.....	58
<b>5.2. PRUEBAS REALIZADAS PARA OBTENER LA SOLUCIÓN PRECURSORA DE ZnO:Sn .....</b>	<b>59</b>
<b>5.3. OBTENCIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA DE ZNO:SN.....</b>	<b>61</b>
5.3.1. Obtención de la solución precursora de ZnO.....	61
5.3.1.1. Materiales precursores.....	61
5.3.2. Obtención de la solución precursora de SnO <sub>2</sub> .....	63
5.3.2.1. Materiales precursores.....	63
<b>5.4. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE INMERSIÓN-REMOCIÓN UTILIZADO .....</b>	<b>65</b>
<b>5.5. CONDICIONES DE DEPÓSITO .....</b>	<b>67</b>
<b>5.6. SEGUNDO TRATAMIENTO TÉRMICO .....</b>	<b>67</b>
<b>5.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS .....</b>	<b>69</b>
5.7.1. Caracterización estructural .....	69

5.7.1.1. Difracción de Rayos X .....	69
<b>5.7.2. Caracterización óptica .....</b>	<b>69</b>
5.7.2.1. Espectroscopia UV-Vis .....	69
<b>5.7.3. Caracterización eléctrica.....</b>	<b>70</b>
5.7.3.1. Método de Cuatro Puntas .....	70
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>72</b>
<b>6.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....</b>	<b>73</b>
6.1.1. Cristalinidad.....	73
6.1.2. Tamaño de Grano.....	76
6.1.3. Deformación.....	80
<b>6.2. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....</b>	<b>82</b>
6.2.1. Transmisión .....	82
6.2.2. Calculo de espesores.....	84
6.2.3. Ancho de Banda Prohibida.....	85
<b>6.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....</b>	<b>87</b>
<b>CAPÍTULO 7.....</b>	<b>91</b>
<b>7.1. CONCLUSIONES.....</b>	<b>92</b>
<b>CAPÍTULO 8.....</b>	<b>93</b>
<b>8.1. REFERENCIAS.....</b>	<b>94</b>

## Índice de Figuras

<i>Ilustración 1. Estructura hexagonal de la wurtzita de ZnO. Átomos de O se muestran como esferas blancas grandes. Átomos de Zn son esferas negras pequeñas. Una celda unitaria esta delineada para mayor claridad.</i>	13
<i>Ilustración 2. Fases de NaCl (izquierda) y zincblenda (derecha) de ZnO. Átomos de O se muestran como esferas blancas, átomos de Zn se muestran como esferas negras. Solo se muestra una celda unitaria para mayor claridad.</i>	14
<i>Ilustración 3. Estructura de bandas LDA (Aproximación de Densidad Local) para un volumen de ZnO wurtzita calculado usando pseudopotenciales atómicos dominantes de auto interacción corregida (SIC-PP). Este método es mucho más eficiente para el tratamiento de las bandas d que el método estándar LDA.</i>	15
<i>Ilustración 4. Espectro de fotoluminiscencia en un volumen de ZnO tipo-n (excitación He-Cd) que muestra las emisiones excitónica, par donador aceptor y banda verde. Los fonones ópticos longitudinales con sus replicas fonónicas correspondientes están indicados en la figura</i>	18
<i>Ilustración 5. Dispersión del índice de refracción del ZnO para <math>E \perp c</math> y <math>E \parallel c</math> debajo del borde de absorción fundamental. Los círculos sólidos representan los datos de la espectroscopia de elipsometria, mientras que la línea sólida se refiere a los datos calculados.</i>	19
<i>Ilustración 6. Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO<sub>2</sub>.</i>	21
<i>Ilustración 7. Etapa de hidrólisis en el proceso de Sol-Gel</i>	31
<i>Ilustración 8. Etapa de condensación en el proceso Sol-Gel</i>	32
<i>Ilustración 9. Obtención de películas por medio de la técnica Sol-Gel</i>	33
<i>Ilustración 10. Interpretación de la ley de Bragg: a) Interferencia constructiva, b) Interferencia destructiva.</i>	35

<i>Ilustración 11. Picos de rayos X característicos de un material a) cristalino, b) policristalino, c) amorfo.</i>	38
<i>Ilustración 12. Efecto del esfuerzo sobre la línea de Debye (espesor y posición).</i>	40
<i>Ilustración 13. Deslizamiento de dislocaciones en un material</i>	41
<i>Ilustración 14. Esfuerzos uniaxiales a 0 y 45 °</i>	44
<i>Ilustración 15. Esquema del método de 4 puntas para la medición de la resistividad de una película delgada.</i>	55
<i>Ilustración 16. Diagrama del procedimiento de elaboración de la solución precursora de ZnO</i>	63
<i>Ilustración 17. Diagrama del procedimiento de elaboración de la solución precursora del SnO<sub>2</sub>.</i>	65
<i>Ilustración 18. Sistema de inmersión-remoción utilizado para el depósito de las películas de ZnO:Sn.</i>	66
<i>Ilustración 19. Equipo utilizado para el tratamiento en forming gas de las películas delgadas de ZnO:Sn</i>	68
<i>Ilustración 20. Equipo de sublimación en espacio cerrado CSS utilizado para el tratamiento en vacío de las películas delgadas de ZnO:Sn.</i>	68
<i>Ilustración 21. Difractómetro de rayos X, Rigaku D/max-2100.</i>	69
<i>Ilustración 22. Espectrofotómetro UV-Vis, modelo Lambda-2 de la marca Perkin-Elmer.</i>	70
<i>Ilustración 23. Equipo digital Loresta-GP MCP-T600 de Mitsubishi Chemical Corporation.</i>	71
<i>Ilustración 24. Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de ZnO:Sn con un segundo tratamiento térmico en forming gas. Se incluyen las cartas cristalográficas de polvos del ZnO y del SnO<sub>2</sub>.</i>	74
<i>Ilustración 25. Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de ZnO:Sn con un segundo tratamiento térmico en vacío. Se incluyen las cartas cristalográficas de polvos del ZnO y del SnO<sub>2</sub>.</i>	75

<i>Ilustración 26. Deconvolución gaussiana de los picos de difracción correspondientes a los planos (100), (002) y (101).</i>	77
<i>Ilustración 27. Tamaños de grano cristalino calculados para las películas delgadas de ZnO:Sn</i>	79
<i>Ilustración 28. Cálculo de deformación (strain) para las películas delgadas de ZnO:Sn con tratamientos térmicos en forming gas y en vacío.</i>	81
<i>Ilustración 29. Espectros de transmisión de las películas delgadas de ZnO:Sn con tratamiento térmico en forming gas.</i>	82
<i>Ilustración 30. Espectros de transmisión de las películas delgadas de ZnO:Sn con tratamiento térmico en vacío.</i>	83
<i>Ilustración 31. Valores de ancho de banda prohibida de las películas delgadas de ZnO:Sn con un segundo tratamiento térmico en forming gas.</i>	86
<i>Ilustración 32. Valores de ancho de banda prohibida de las películas delgadas de ZnO:Sn con un segundo tratamiento térmico en vacío.</i>	87
<i>Ilustración 33. Valores de resistividad de las películas de ZnO:Sn con segundo tratamiento en atmósfera controlada.</i>	88

## Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Semiconductores TCO para electrodos transparentes en película delgada</i>	11
<i>Tabla 2. Propiedades mecánicas de ZnO tipo wurtzita orientado en el eje c, determinados teóricamente y experimentalmente.</i>	16
<i>Tabla 3. Datos de ZnO para constantes dieléctricas estáticas (<math>\epsilon_0</math>) y constantes (<math>\epsilon_\infty</math>)</i>	20
<i>Tabla 4. Propiedades de las películas de SnO<sub>2</sub> depositadas por diferentes técnicas.</i>	23
<i>Tabla 5. Características generales de las sales y solventes estudiados para la elaboración de las películas de ZnO:Sn</i>	60
<i>Tabla 6. Características generales de los materiales utilizados para la preparación de la solución precursora del ZnO.</i>	61
<i>Tabla 7. Características generales de los materiales utilizados para la preparación de la solución precursora del SnO<sub>2</sub>.</i>	64
<i>Tabla 8. Condiciones de depósito de la películas delgadas de ZnO:Sn</i>	67
<i>Tabla 9. Valores de los anchos medios de los picos principales de las películas de ZnO:Sn.</i>	78
<i>Tabla 10. Espesores obtenidos de las películas delgadas de ZnO:Sn mediante las técnicas de Perfilometria y UV-Vis.</i>	84

## Resumen

En este trabajo se presenta, el estudio en la obtención de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) impurificadas con estaño. Las películas fueron depositadas por la técnica de Sol-Gel sobre sustratos de vidrio. La solución precursora fue obtenida a partir de la mezcla de la solución precursora de ZnO y de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). Para la solución precursora de ZnO fue utilizado acetato de zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como fuente de zinc y como solventes etilenglicol, 1-propanol, glicerol y trietilamina. Para la solución precursora de  $\text{SnO}_2$ , como material precursor fue utilizado cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y etanol, glicerol y trietilamina como solventes. Los porcentajes atómicos de estaño en solución estudiados fueron de 0, 2, 4, 6, 8 y 10 % at. La temperatura de secado y sinterizado de las películas fue de 100 y 400°C respectivamente. Con la finalidad de disminuir la resistividad de las películas, tratamientos térmicos posteriores en atmósferas de formin gas y en vacío fueron realizados. La caracterización estructural de las películas mediante difracción de rayos X, muestra únicamente la presencia de ZnO policristalino con fase hexagonal. Así también un corrimiento y ensanchamiento de los picos de difracción fue observado cuando la concentración de estaño se incrementó, el corrimiento fue asociado con la deformación de la red del ZnO. El tamaño de grano disminuyó de 24 a 6 nm conforme se incrementó el contenido de Sn. Espectros de transmisión óptica fueron obtenidos en la región UV-Vis. Las películas presentaron una transmisión promedio del 85 %. El ancho de banda de energía prohibida permaneció prácticamente constante, 3.2 eV. La resistividad de las películas fue medida por el método de cuatro puntas. Existe un efecto importante del contenido de estaño y del tipo de tratamiento térmico en atmósfera controlada realizado a las películas, en la resistividad que estas presentan. El mínimo valor de resistividad fue obtenido para las películas con contenido de estaño del 4 % at y tratamiento térmico posterior en vacío. El mínimo valor de resistividad obtenido es medio orden menor que el mínimo valor informado en la literatura para películas de ZnO impurificadas con Sn utilizando la técnica de sol gel y dentro del rango obtenido por la técnica de ablación láser.

Por las propiedades ópticas y eléctricas, estas películas pueden ser utilizadas como ventanas ópticas en celdas solares.

## Abstract

In this work are shown, the results of the study to obtain tin doped zinc oxide thin films. The films were deposited by the sol gel technique on glass substrates. The precursor solution was obtained from the mixture of two precursor solutions of zinc oxide (ZnO) and tin oxide (SnO<sub>2</sub>). For the precursor solution of zinc oxide, zinc acetate (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn.2H<sub>2</sub>O) was used as source of zinc and as solvents, ethylene-glycol, 1-propanol, glycerol and triethylamine were used. The precursor solution of SnO<sub>2</sub> was obtained starting from stannous chloride (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), ethanol, glycerol and triethylamine. The atomic percentages of tin in the solution studied were 0, 2, 4, 6, 8 y 10 at. %. The films were thermally pre-treated at 100°C and sintered at 400°C. In order to decrease the resistivity of the films, thermal treatments in forming gas and vacuum were made. Structural properties of films by X-Ray diffraction showed the presence of polycrystalline ZnO with hexagonal phase. As well, a shift and broadening of the diffraction peaks was observed as the tin content increased. The shift was associated with deformation of the ZnO lattice. The grain size of the films decreased from 24 to 6 nm as the tin content increased. Optical transmission spectra were obtained in the UV-Vis range. The films showed an average transmission of 85%. The bandgap energy was practically constant, 3.2 eV. The resistivity of the films was measured by the four aligned probe method. There is an important effect of the tin content and type of annealing treatment, on the resistivity of the films. The minimum value was obtained for the films with tin content of 4 at. % and with annealing treatment in vacuum. The minimum value is half an order of magnitude lower than its minimum value reported in the literature for Sn doped ZnO films deposited by Sol-Gel and inside of the range reported for films by laser ablation. The optical and electrical properties of the films make these films good candidates as optical window in solar cells.

# Capítulo 1

## Introducción

En este capítulo encontramos una reseña acerca de los materiales semiconductores y su evolución. También se observa como los óxidos semiconductores transparentes tienen excelentes aplicaciones y como el ZnO es un material con buenas propuestas hacia el futuro como material intrínseco e impurificado.

## 1 INTRODUCCIÓN

Desde la invención de los primeros transistores en 1947 por científicos de los laboratorios Bell, la industria de semiconductores ha crecido a un paso increíble, fabricando dispositivos más rápidos, pequeños y poderosos a la par de una manufactura en grandes volúmenes a bajo costo.

Aunque los primeros transistores semiconductores fueron hechos de Germanio (Ge), el Silicio (Si) se convirtió en el semiconductor por elección como resultado de que el Ge tiene un punto de fusión bajo y esto lo limita a procesos de alta temperatura y la falta de la existencia natural del óxido de Germanio para prevenir a la superficie de fugas de electrones.

Debido a la madurez de la tecnología en su fabricación, el silicio continúa dominando el presente mercado comercial en dispositivos discretos y circuitos integrados para computación, switcheo de poder, almacenamiento de información y comunicación.

Para dispositivos de alta velocidad y optoelectrónicos tales como circuitos integrados de alta velocidad y diodos láser la elección es el Arseniuro de Galio (GaAs). Este exhibe propiedades superiores de transporte de electrones y propiedades ópticas especiales. El GaAs tiene una mayor movilidad de portadores y una mayor velocidad efectiva de portadores que el Si, lo que deriva a dispositivos más rápidos. El GaAs es un semiconductor de banda ancha directa, mientras que el Si es indirecto, esto hace al GaAs mejor para dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo propiedades físicas se requieren para altas potencias, aplicaciones de electrónica de alta temperatura y emisión de luz azul y UV están mucho más lejos de los límites del Si y GaAs.

Es esencial investigar materiales alternativos y técnicas de crecimiento y procesamiento para obtener estos dispositivos. Semiconductores de banda prohibida ancha exhiben propiedades inherentes tales como mayor banda prohibida, alta movilidad de electrones y altos campos eléctricos de ruptura. Por lo tanto son útiles en dispositivos electrónicos de alta potencia y alta temperatura, y en optoelectrónica de longitud de onda corta.

El óxido de Zinc es un material semiconductor con un ancho de banda directo y grande, con muchas propiedades prometedoras para optoelectrónica de UV y de luz azul, electrónica transparente, dispositivos de espintrónica y aplicaciones de sensores. ZnO ha sido usado comúnmente en su forma policristalina por más de 100 años en un amplio rango de aplicaciones, tales como: polvos faciales, ungüentos, bronceadores, catalizadores, aditivos lubricantes, pigmentación de pinturas, transductores piezoeléctricos, varistores y como electrodos conductores transparentes.

El ZnO tiene numerosas características atractivas para dispositivos de electrónica y optoelectrónica. Tiene un ancho de banda directo de 3.37 eV, lo cual lo hace transparente en la luz visible y opera en el UV para longitudes de onda azul. La energía de enlace excitónico es aproximadamente 60 meV para ZnO, comparada con 25 meV del GaN. La alta energía de enlace excitónica incrementa la eficiencia de luminiscencia de emisión de luz. La movilidad Hall de electrones a temperatura ambiente, en un monocristal de ZnO es aproximadamente  $200 \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ , ligeramente más baja que la de GaN, pero ZnO tiene mayor velocidad de saturación. El ZnO ha exhibido mejor resistencia a la radiación que el GaN para posibles dispositivos usados en el espacio o en aplicaciones nucleares. El ZnO puede ser crecido en sustratos baratos, tales como el vidrio, a temperaturas relativamente bajas. Nano-estructuras tales como nano-cables y nano-barras han sido obtenidas. Estas estructuras son ideales para aplicaciones de detección,

debido a la alta razón de área superficial respecto al volumen. Trabajos recientes han mostrado ferromagnetismo en ZnO dopado con un metal de transición como el Mn, con temperaturas de Curie prácticas para dispositivos espintrónicos. Aunque el ZnO ha sido estudiado por numerosas ocasiones existen muy pocos estudios acerca de este material cuando se le impurifica con estaño.

## Capítulo 2

Antecedentes.

En esta sección se hace una breve referencia hacia los trabajos realizados con anterioridad con el ZnO, así como los reportados en la literatura de ZnO:Sn.

## 2 ANTECEDENTES

En el grupo de trabajo en el que se desarrolla esta tesis se tiene una gran experiencia en la obtención de películas delgadas de óxidos semiconductores transparentes. Películas de ZnO intrínsecas e impurificadas con F y Al<sup>[1,2]</sup>, de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intrínsecas e impurificadas con F<sup>[3]</sup>, CdO intrínsecas<sup>[4, 5]</sup> e impurificadas con F e In<sup>[6, 7]</sup>, las cuales por presentar alta transmisión (>85 %) y resistividades en el rango de 10<sup>-3</sup> a 4x10<sup>-4</sup> Ω cm resultan buenos candidatos en la fabricación de celdas solares.

Se han reportado trabajos de óxido de zinc dopado con aluminio y estaño usando la técnica de sol gel<sup>[8]</sup> donde se reportan resistividades de 10<sup>-1</sup> Ω cm. y valores de transmitancia mayores al 80 %. Por otra parte se ha investigado el depósito de películas de ZnO:Sn por la técnica de sol gel<sup>[9]</sup> encontrándose valores de resistividad de 9.3x10<sup>2</sup> Ω cm, una transmitancia promedio de 90% y un valor de rugosidad de 1.92 nm.

Trabajos de películas de estanoato de zinc<sup>[10]</sup> donde se reportan valores de transmitancia mayores al 80 % y resistividades eléctricas de 1.08x10<sup>-2</sup> Ω cm. También se reportan trabajos con técnicas de depósito sencillas como es el rocío pirolítico ultrasónico<sup>[11]</sup> donde se obtienen resistividades de alrededor de 10<sup>2</sup> Ω cm.

## Capítulo 3

Objetivos:

En este capítulo se muestran los objetivos que se plantearon para la realización de este trabajo experimental.

### 3 OBJETIVOS

- Obtener películas delgadas de ZnO:Sn por la técnica de Sol-Gel a partir de una solución precursora simple.
- Estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas, en función de los tratamientos térmicos de sinterizado.
- Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de las películas, en función de tratamientos térmicos en atmósfera controlada.
- Estudiar el desempeño de las películas como óxido conductor transparente o capa buffer.
- Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de las películas, en función de los tratamientos térmicos de sinterizado.

## Capítulo 4

Fundamento Teórico.

Este capítulo está dirigido a toda la literatura investigada acerca del depósito de películas delgadas de ZnO:Sn mediante la técnica de Sol-Gel y su caracterización.

## 4.1 Óxidos Conductores Transparentes

### 4.1.1. Características Generales

Un óxido conductor transparente TCO (Transparent Conducting Oxide) es un semiconductor regularmente del tipo n, con un ancho de banda prohibida de alrededor de 3 eV, el cual tiene relativamente una alta concentración de electrones libres en su banda de conducción ( $\sim 10^{20}$  electrones/cm<sup>3</sup>). Esto es debido a fenómenos de defectos del material, tales como vacancias de oxígeno y átomos metálicos intersticiales, o por impurezas extrínsecas. Conforme la concentración de electrones es mayor ésta causa absorción de la radiación visible e infrarroja del espectro electromagnético, lo cual no es deseable para la aplicación como TCO<sup>[12]</sup>, por lo que existe un compromiso entre transmisión y resistividad.

Los TCO's se han obtenido para diferentes materiales, estos incluyen óxidos semiconductores de estaño, zinc, indio y cadmio<sup>[13]</sup> Los TCO's en película delgada utilizados como electrodos transparentes; presentan resistividad aproximadamente del orden de  $10^{-3}$   $\Omega$ -cm o menor y una transmisión mayor a 80% en el rango del visible, estos materiales generalmente son policristalinos o amorfos, exceptuando por aquellos que son crecidos epitaxialmente.

Los TCO's en película delgada más utilizados como electrodos transparentes, con algunos de los impurificantes, se presentan en la Tabla 1

Tabla 1. *Semiconductores TCO para electrodos transparentes en película delgada*

<b>Material</b>	<b>Impurificante</b>
<b>SnO<sub>2</sub></b>	<b>Sb, F, As, Nb, Ta</b>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
<b>ZnO</b>	<b>Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf</b>
CdO	In, Sn, F

#### **4.1.2. Aplicaciones**

La elección de un TCO para una aplicación en particular está condicionada por varios parámetros tales como el ancho de banda de energía prohibida, la transparencia, la estabilidad térmica y química, la uniformidad y la toxicidad

Los TCO's tienen una amplia variedad de aplicaciones, estos pueden ser utilizados en cristales de baja emisividad gracias a su propiedad de reflejar la radiación térmica del infrarrojo. Por otro lado su conductividad eléctrica es aprovechada en celdas solares y en pantallas planas<sup>[13]</sup> En el caso de un gran número de dispositivos optoelectronicos, como los monitores de pantalla plana, es esencial el uso de un electrodo transparente que consista de una película delgada de un semiconductor TCO<sup>[14]</sup>

#### **4.1.3. Técnicas de Crecimiento**

El método de preparación de los TCO's influye de manera importante en las propiedades de estos materiales por lo que estos no dependen solo de su composición química.

Algunos métodos de preparación de películas delgadas para este tipo de materiales son: erosión catódica, evaporación, roció pirolítico, depósito por laser, deposición química en fase vapor, sol-gel, depósito por baño químico<sup>[13]</sup>

## **4.2. Óxido de Zinc (ZnO)**

Recientemente, el óxido de Zinc (ZnO) ha llamado la atención en la comunidad científica como un material para el futuro. El interés renovado en este material ha llevado al desarrollo de tecnologías de crecimiento para la fabricación de monocristales y capas epitaxiales de alta calidad, permitiendo la realización de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en ZnO.

Una investigación ferviente en el ZnO continúa, dificultades tales como la fabricación de ZnO tipo-p que habían frenado el desarrollo de dispositivos están en proceso de ser superadas. Ahora estamos más cerca de un futuro, en el cual el ZnO sea viable y forme parte integral de muchos dispositivos funcionales y sofisticados<sup>[15]</sup>

### ***4.2.1 Estructura Cristalina y Parámetros de Red***

A presión y temperatura ambiente, el ZnO cristaliza en la estructura de la wurtzita (tipo B4), como se muestra en la Ilustración 1. Esta es una red hexagonal, perteneciente al grupo espacial  $P6_3mc$ , y está caracterizada por dos subredes de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  interconectadas, tal que cada ión de Zn está rodeado por un tetraedro de iones de O, y viceversa.

Esta coordinación tetraédrica da lugar a un aumento en la simetría polar, a lo largo del eje hexagonal. Esta polaridad es responsable de un número de propiedades del ZnO, incluyendo su piezoelectricidad y su polarización espontánea, y también

es un factor importante en el crecimiento del cristal, en su ataque y en la generación de defectos.

Aparte de la polaridad inherente de un cristal de ZnO, la coordinación tetraédrica de sus componentes es un común indicador de un enlace covalente  $sp^3$ . Sin embargo, el enlace Zn-O también posee un carácter iónico muy fuerte, y así pues el ZnO está en el límite para ser clasificado como un compuesto iónico y covalente, con una ionicidad de  $f_i=0.616$  en la escala de ionicidad de Phillips. Los parámetros de red de la celda unitaria hexagonal son  $a = 3.2495 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2069 \text{ \AA}$ , y su densidad es de  $5.605 \text{ g cm}^{-3}$ .

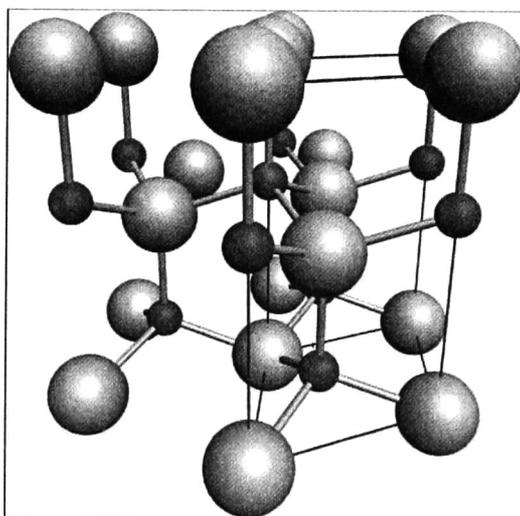


Ilustración 1. Estructura hexagonal de la wurtzita de ZnO. Átomos de O se muestran como esferas blancas grandes. Átomos de Zn son esferas negras pequeñas. Una celda unitaria está delineada para mayor claridad.

En un cristal ideal de Wurtzita, la razón axial  $c/a$  y el parámetro  $u$  (el cual es una medida de la cantidad por la cual cada átomo se desplaza con respecto a su próximo a lo largo del eje  $c$ ) son correlacionados por la relación  $uc/a = (3/8)^{1/2}$ ,

donde  $c/a = (8/3)^{1/2}$  y  $u = 3/8$  para un cristal ideal. Los cristales de ZnO se derivan de un arreglo ideal cambiando ambos de estos valores. Esta derivación ocurre tal que las distancias tetraédricas se mantienen aproximadamente constantes en la red. Experimentalmente, para la wurtzita de ZnO, los valores reales de  $u$  y  $c/a$  fueron determinados en el rango de  $u=0.3817-0.3856$  y  $c/a=1.593-1.6035$ .

Adicional a la fase de la wurtzita, el ZnO cristaliza en estructuras como la cúbica con el nombre de zincblenda o la estructura del NaCl, ambas son mostradas en la Ilustración 2<sup>[15]</sup>.

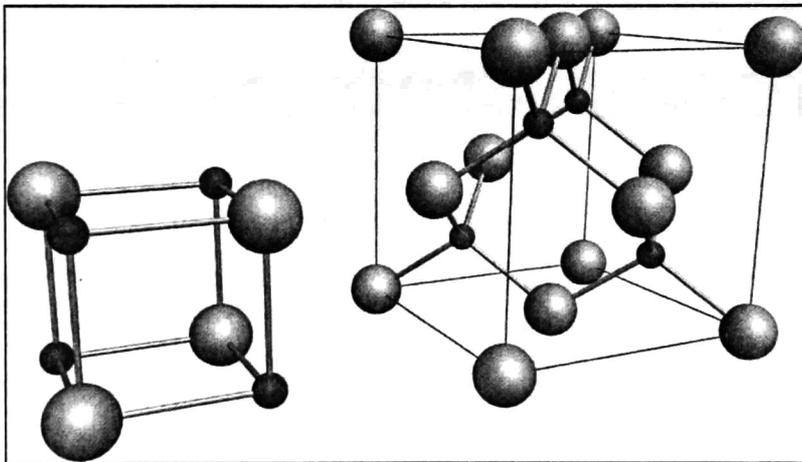


Ilustración 2. Fases de NaCl (izquierda) y zincblenda (derecha) de ZnO. Átomos de O se muestran como esferas blancas, átomos de Zn se muestran como esferas negras. Solo se muestra una celda unitaria para mayor claridad.

#### **4.2.2. Energía de Ancho de Banda**

La estructura electrónica de banda del ZnO ha sido calculada por numerosos grupos. El ZnO es un semiconductor de ancho de banda directo, el máximo de la

banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren en el punto  $\Gamma$  donde  $k=0$  lo cual es mostrado en la Ilustración 3.

En el fondo 10 bandas (con energía alrededor de -9 eV) corresponden a los niveles 3d del Zn. Las siguientes 6 bandas de -5 eV a 0 eV corresponden a los estados de enlace 2p del O. Los primeros 2 estados de banda de conducción están fuertemente localizados en el Zn y corresponden a los niveles vacíos 3s del Zn. Las bandas de conducción más altas (no ilustradas) corresponden a electrones libres. Las bandas 2s del O (tampoco ilustradas) se asocian a estados de energía similares a las del núcleo, ocurren alrededor de -20 eV. El ancho de banda determinado por este cálculo es de 3.77 eV. Esto se correlaciona razonablemente bien con el valor experimental de 3.4 eV<sup>[15]</sup>

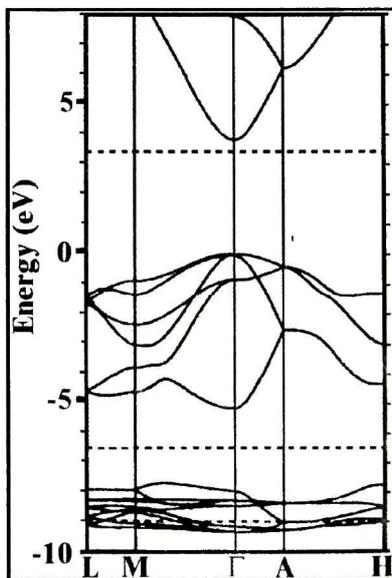


Ilustración 3. Estructura de bandas LDA (Aproximación de Densidad Local) para un volumen de ZnO wurtzita calculado usando pseudopotenciales atómicos dominantes de

auto interacción corregida (SIC-PP). Este método es mucho más eficiente para el tratamiento de las bandas d que el método estándar LDA.

### 4.2.3. Propiedades Mecánicas

La Tabla 2 da una breve vista general de parámetros bien aceptados y útiles experimentalmente que describen las propiedades mecánicas del ZnO. Como se ve en la tabla, el ZnO es un material relativamente suave, con una dureza de aproximadamente 5 GPa a una profundidad de penetración plástica de 300 nm (para un bulto orientado en el eje c). Estas necesidades deben ser tomadas en consideración cuando se haga el diseño y el procesamiento de dispositivos basados en ZnO<sup>[15]</sup>

Tabla 2. *Propiedades mecánicas de ZnO tipo wurtzita orientado en el eje c, determinados teóricamente y experimentalmente.*

Parámetro	Experimental	Teórico
Modulo de Young de volumen, E (GPa)	111.2 ± 4.7	
Dureza de volumen, H (GPa)	5.0 ± 0.1	
Modulo de Young epitaxial, E (GPa)	310 ± 40	
Dureza epitaxial, H (GPa)	5.75 ± 0.8	
Modulo de volumen, B (GPa)	142.4	156.8
dB/dP	3.6	3.6
Polarización espontánea (Cm <sup>-2</sup> )		-0.46
Carga efectiva de Born, Z*		2.1

### 4.2.4. Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas del ZnO son difíciles de cuantificar debido a la grande variación en la calidad de las muestras disponibles. La concentración de portadores varía mucho de acuerdo a la calidad de las capas pero es por lo

regular aproximadamente  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . El dopaje tipo-n más grande reportado es aproximadamente  $10^{20}$  electrones por  $\text{cm}^{-3}$  y el tipo-p es aproximadamente  $10^{19}$  huecos por  $\text{cm}^{-3}$ , sin embargo tales altos niveles de conductividad-p son cuestionables y no se han verificado experimentalmente. La energía de enlace excitónica es de 60 meV a 300 K, y es una de las razones por las cuales el ZnO es tan atractivo para aplicaciones de dispositivos de optoelectrónica. La masa efectiva de electrones es de  $0.24 m_0$ , y la masa efectiva de huecos es de  $0.59 m_0$ . La movilidad de electrones Hall correspondiente a 300 K para baja conductividad tipo-n es  $\mu=200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , y para baja conductividad tipo-p es  $5\text{-}50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [15]

#### ***4.2.5. Propiedades Ópticas***

Las propiedades ópticas del ZnO están fuertemente influenciadas por la energía de estructura de banda y la dinámica de la red. Una revisión más comprensiva de las propiedades ópticas de recombinación excitónica en volumen, para ZnO tipo-n, está dada en el trabajo de B.K. Meyer. Este trabajo da un tratamiento comprensible y un análisis del espectro excitónico obtenido del ZnO, y asigna muchos defectos relacionados a características espectrales, así como la emisión de par donador-aceptor (DAP). Un pico ancho relacionado a defectos se extiende de 1.9 a 2.8 eV aproximadamente y también es una característica óptica común del ZnO. Conocida como la banda verde, el origen de esta luminiscencia todavía no está bien entendido y en el pasado se ha atribuido a una variedad de diferentes impurezas y defectos.

La Ilustración 4 muestra un espectro típico de fotoluminiscencia de ZnO tipo-n medido a 4.2 K, EL DAP excitónico y la banda de emisión verde extendida, pueden ser vistos claramente conforme se producen replicas de fonón desde fonones ópticos longitudinales (LO). Debido a la falta de datos disponibles en ZnO tipo-p, un espectro correspondiente no se muestra aquí.

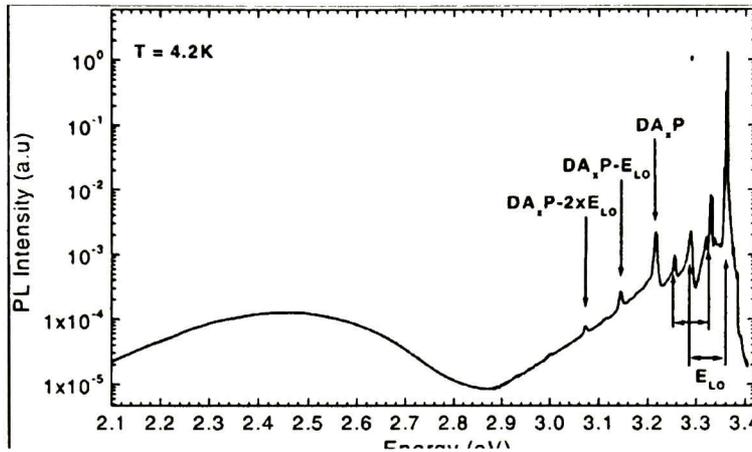


Ilustración 4. Espectro de fotoluminiscencia en un volumen de ZnO tipo-n (excitación He-Cd) que muestra las emisiones excitónica, par donador aceptor y banda verde. Los fonones ópticos longitudinales con sus replicas fonónicas correspondientes están indicados en la figura

En términos de propiedades ópticas de ZnO más fundamentales, hay un número de estudios comprensivos para determinar el índice de refracción y la constante dieléctrica de este material. Las mediciones fueron todas llevadas a cabo por espectroscopía de elipsometría.

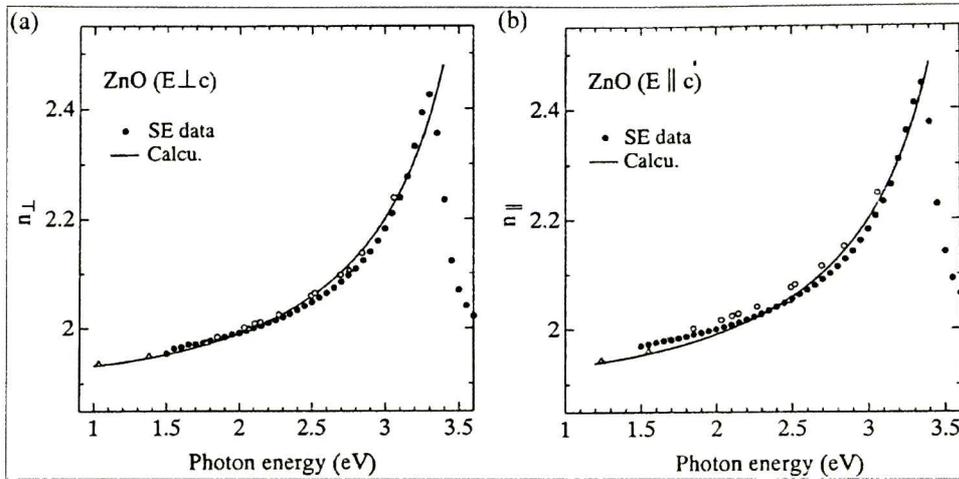


Ilustración 5. Dispersión del índice de refracción del ZnO, para  $E \perp c$  y  $E \parallel c$  debajo del borde de absorción fundamental. Los círculos sólidos representan los datos de la espectroscopia de elipsometria, mientras que la línea sólida se refiere a los datos calculados.

Los valores determinados para las constantes dieléctricas están dados en la Tabla 3, mientras que la dispersión del índice de refracción para ambos  $E \perp c$  y  $E \parallel c$  medidos y calculados por Yoshikawa y Adachi se muestran en la Ilustración 5. El índice de refracción del ZnO en fase wurtzita esta dado comúnmente como  $n_{\omega}=2.008$  y  $n_e=2.029$ <sup>[15]</sup>

Tabla 3. Datos de ZnO para constantes dieléctricas estáticas ( $\epsilon_0$ ) y constantes ( $\epsilon_\infty$ )

		<b>Película A [31]</b>	<b>Bulto A [31]</b>	<b>Bulto B [32]</b>
$E_0$	$E \perp c$	7.46	7.77	
	$E \parallel c$	8.59	8.91	
$E_\infty$	$E \perp c$	3.7	3.6	3.68
	$E \parallel c$	3.78	3.66	3.72

### 4.3. Óxido de Estaño (SnO<sub>2</sub>)

#### 4.3.1. Características Generales

Recientemente existe un gran interés por parte de muchos investigadores sobre las películas de óxidos semiconductores altamente conductores y transparentes, esto debido a sus aplicaciones en dispositivos electrocrómicos, electrodos transparentes y recubrimientos antirreflejantes para celdas solares. El SnO<sub>2</sub> es un TCO típico.

El SnO<sub>2</sub> tiene una estructura tetragonal tipo rutilo con un grupo espacial D<sup>14</sup>(P4<sub>2</sub>/mnm). La celda unitaria contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno, como se muestra en la Ilustración 6. Cada átomo de estaño está centrado entre seis átomos de oxígeno situados aproximadamente en la esquinas de un octaedro regular, y cada átomo de oxígeno está rodeado de tres átomos de estaño situados aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero. Los parámetros de red del SnO<sub>2</sub> son  $a = b = 4.737\text{Å}$  y  $c = 3.185\text{Å}$ . La razón  $c/a$  es de 0.673. El radio iónico del O<sup>2-</sup> y del Sn<sup>4+</sup> es de 1.40 y 0.71 Å respectivamente. La red tiene 14 modos ópticos normales de vibración, 5 de los cuales son activos en

Raman (frecuencias de  $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ). Siete modos son activos en IR (frecuencias de  $250\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) y dos son inactivos.

El valor del ancho de banda directo estimado es de  $3.6\text{ eV}$ , el cual lo hace transparente a la luz con mayor longitud de onda que el UV.<sup>[19]</sup>

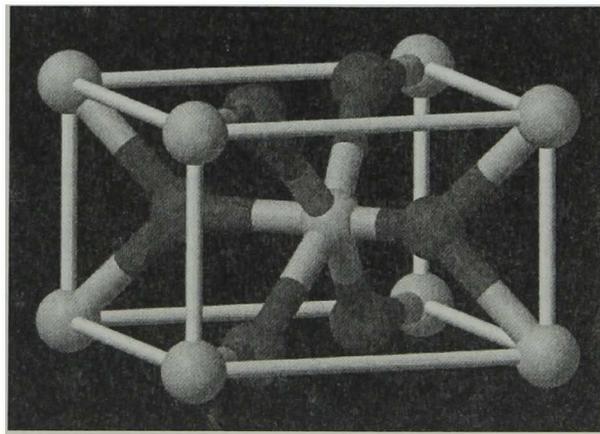


Ilustración 6. Celda unitaria de la estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$ .

Si el  $\text{SnO}_2$  fuera completamente estequiométrico sería un material aislante. Sin embargo, en la práctica el material nunca lo es y presenta invariablemente deficiencia de aniones. Esto es debido a la formación de vacancias de oxígeno, las cuales son responsables de la generación de electrones disponibles para el proceso de conducción.

En el caso del  $\text{SnO}_2$ , debido a que el catión es multivalente, la creación de demasiadas vacancias de oxígeno resultan en el cambio de estructura de  $\text{SnO}_2$  a una estructura de  $\text{SnO}$ .

La conducción eléctrica del  $\text{SnO}_2$  es resultado de la existencia de defectos en el cristal, los cuales pueden actuar como donadores o aceptores. Esto es producido

generalmente por vacancias de oxígeno o átomos de estaño intersticial o impurezas adicionales agregadas intencionalmente. Incluso un cristal de  $\text{SnO}_2$  de perfecta estequiometría puede llegar a ser conductor mediante la creación de vacancias de oxígeno (donadores) con tratamientos térmicos en atmósferas ligeramente reductoras.<sup>[19]</sup>

El  $\text{SnO}_2$  se ha producido en películas delgadas por diferentes técnicas tales como depósito químico en fase vapor, sol-gel, rocío pirolítico, erosión catódica, electrodeposición y láser pulsado, y sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales han sido estudiadas.

En la Tabla 4 se presentan diferentes técnicas con las cuales se obtiene el  $\text{SnO}_2$  sin impurificar e impurificado; así como diferentes parámetros obtenidos.<sup>[19]</sup>

Tabla 4. *Propiedades de las películas de SnO<sub>2</sub> depositadas por diferentes técnicas.*

Material	Técnica	Temperatura del Sustrato (°C)	Resistividad (Ω.cm)	Transmisión (%)
SnO <sub>2</sub>	CVD	250-400	10·10 <sup>-3</sup>	80-95
SnO <sub>2</sub>	CVD	600	10 <sup>-2</sup>	80
SnO <sub>2</sub>	CVD	480-680	4x10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-3</sup>	90
SnO <sub>2</sub>	CVD	450-600	0.6	84
SnO <sub>2</sub>	CVD	450	3x10 <sup>-2</sup>	95
SnO <sub>2</sub>	CVD	420	5x10 <sup>-3</sup>	>90
SnO <sub>2</sub>	Spray	410	10 <sup>-2</sup>	80-85
SnO <sub>2</sub>	Spray	400	10 <sup>-3</sup>	90
SnO <sub>2</sub>	Spray	390	2.6x10 <sup>-3</sup>	80
SnO <sub>2</sub>	Sputtering con blanco de Sn	<100	7.2x10 <sup>-2</sup>	
SnO <sub>2</sub>	Sputtering con blanco de Sn	ambiente	3x10 <sup>-3</sup>	75
SnO <sub>2</sub>	Sputtering con blanco de Sn	450	6.1x10 <sup>-3</sup>	95
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray	346-446	8x10 <sup>-4</sup>	80
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray	600-680	65Ω/sqr.	90
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray	500-700	7.5x10 <sup>-3</sup>	90
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray	600	10 <sup>-3</sup>	85
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray	540	2x10 <sup>-3</sup>	80
SnO <sub>2</sub> :Sb	Spray	440	10 <sup>-3</sup>	80
SnO <sub>2</sub> :Sb	Magnetron Sputtering	400	2x10 <sup>-3</sup>	80
SnO <sub>2</sub> :F	CVD	570	3.3x10 <sup>-4</sup>	90
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	400	4.6x10 <sup>-4</sup>	85
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	400	5x10 <sup>-4</sup>	85
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	400	5.4x10 <sup>-4</sup>	90
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	400-500	9x10 <sup>-3</sup>	91
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	400	1.1x10 <sup>-3</sup>	88
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	350-500	10 <sup>-4</sup>	85
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	450	4.5x10 <sup>-4</sup>	90
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	450	4.3x10 <sup>-4</sup>	80
SnO <sub>2</sub> :F	Spray	450	9.0x10 <sup>-4</sup>	90
SnO <sub>2</sub> :F	Spray (ultrasónico)	300-450	5x10 <sup>-4</sup>	80
SnO <sub>2</sub> :P	CVD	450	5x10 <sup>-3</sup>	95
SnO <sub>2</sub> :P	CVD	400	7.5x10 <sup>-4</sup>	83

### **4.3.2. Aplicaciones**

A continuación se presentan algunos tipos de aplicaciones del SnO<sub>2</sub> en película delgada.

#### **4.3.2.1. Sensores de Gases**

El olfato del ser humano y de algunos caninos entrenados se emplea hoy en la industria como herramienta para distinguir entre diversos olores desprendidos de alimentos, combustibles, cosméticos, productos químicos peligrosos y muchos otros. Este proceso de identificación es costoso y poco exacto, requiere tiempos de exposición muy breves (principalmente en el caso de gases peligrosos) debido a que las exposiciones prolongadas llegan a provocar una reducción en la sensibilidad olfativa y otros efectos secundarios dañinos, y una capacitación durante largos periodos. Otro método de detección es la cromatografía de gases, aunque este proceso no permite la detección en tiempo real ni valora los tipos de olores en su conjunto. Por lo tanto, es necesario cambiar los sistemas convencionales de detección de aromas por otros que proporcionen un mayor rango de detección en tiempo real, el incremento en su sensibilidad, un bajo costo, dimensiones pequeñas y una fácil implementación.

Un sensor de gas es un sensor químico que se basa fundamentalmente en la toma de una muestra de partículas que produce un cambio físico o químico de un material sensible, el que, mediante una circuitería de interface, provoca una señal eléctrica que constituye la respuesta del sensor.

La investigación y desarrollo actual de sensores de gases se enfoca principalmente a la búsqueda de materiales sensibles con una alta selectividad bioquímica y la configuración apropiada de diferentes sensores asociados a un patrón de reconocimiento y análisis de multicomponentes. El óxido de estaño es

uno de los semiconductores que presenta más interés tecnológico como material activo en sensores de gases.<sup>[16]</sup>

#### **4.3.2.2. Cristales de baja emisividad**

Las películas de reflexión del calor se aplican normalmente al interior de las ventanas de un cristal plano para reducir la cantidad de radiación infrarroja, de luz visible y la ultravioleta que entra en las ventanas. Tales películas se tiñen o se metalizan para convertir la radiación solar entrante en radiación infrarroja, la cual se rechaza a través del cristal al exterior. Usualmente el costo de estas ventanas cuesta entre 10-15 por ciento más que una ventana regular pero pueden reducir la pérdida de energía cerca de un 30-50 por ciento.

Para mantener el calor del sol fuera de la casa, un recubrimiento de baja emisividad debe aplicarse al panel exterior de las ventanas. Si las ventanas están diseñadas para proporcionar energía de calor en el invierno y mantener el calor dentro de la casa (típico de climas fríos), el recubrimiento de baja emisividad debe aplicarse a la parte interior de la ventana. Estas películas también reducen la cantidad de radiación, ultravioleta y visible, que entra en una ventana. Existen películas espectralmente selectivas que actúan bloqueando ciertas longitudes de onda de la radiación infrarroja del sol, y rechazan el calor sin reducir la luz natural.

Estos cristales pueden usar películas de  $\text{SnO}_2$  ya que este material permite la entrada selectiva de la radiación de la luz solar.<sup>[17]</sup>

#### **4.3.2.3. Celdas Solares**

Las celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad, ya sea directamente vía el efecto fotovoltaico, o indirectamente mediante la previa conversión de energía solar a calor o a energía química.

La forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del fotovoltaje o del potencial entre las capas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil.

Las celdas se describen como celdas fotovoltaicas cuando la fuente de luz no es necesariamente luz solar. Estas son utilizadas para la detección de luz o de otra radiación electromagnética cercana al rango del visible.

La tecnología de las películas delgadas reduce la cantidad de material necesario en la creación de una celda solar. La superficie de estas celdas generalmente esta recubierta por un material TCO el cual actúa como un electrodo frontal. La elección de estos materiales es debido su estabilidad térmica y su bajo costo. El  $\text{SnO}_2$  tiene la propiedad de tener una función de trabajo alta lo cual permite la creación de contactos eléctricos con baja resistencia.<sup>[18]</sup>

#### **4.3.2.4. Paneles de Control Táctil**

Un panel de pantalla táctil resistivo se compone de varias capas, las más importantes son dos capas delgadas, metálicas, conductoras de la electricidad, separadas por un espacio estrecho. Cuando un objeto, como un dedo, presiona hacia abajo en un punto en la superficie del panel exterior las dos capas metálicas se conectan en ese punto: el panel, a continuación, se comporta como un par de divisores de voltaje con salidas conectadas. Esto provoca un cambio en la corriente eléctrica, que es registrada como un evento de toque y es enviada al controlador para su procesamiento.

Estos paneles están formados por materiales TCO,s depositados sobre vidrio. El  $\text{SnO}_2$  es un buen candidato para estas aplicaciones debido a que es un material de bajo costo y tiene una gran durabilidad.<sup>[20]</sup>

#### 4.3.2.5. Espejos y Cristales Electrocrómicos

El vidrio electrocrómico es un vidrio que pierde transparencia cuando se le aplica una corriente eléctrica. Una lámina de este vidrio está constituida por dos capas de vidrio en las dos caras exteriores y, entre ellas, por una serie de capas de materiales transparentes que tienen la cualidad de hacer perder la transparencia de una de ellas al teñirse de un color (generalmente azul y verde). Este fenómeno sucede cuando se le aplica un voltaje eléctrico, y cuando la corriente se invierte el proceso también lo hace, recuperando así la transparencia. Es posible ajustar el grado de oscuridad hasta el nivel deseado.

El vidrio electrocrómico forma parte del grupo de los llamados “vidrios inteligentes”, entre los que están el vidrio fotocromico, que pierde transparencia al incidir sobre él luz intensa, el termocrómico, que hace lo propio con aumentos y disminuciones de la temperatura, el de partículas suspendidas (SPD) y el de cristal líquido.

Los usos que se le puede dar a este vidrio son múltiples. Comenzó usándose en los espejos retrovisores de los coches ya que tienen la capacidad de evitar los deslumbramientos de las luces de otros vehículos o del sol al mirar a través de ellos. Otro uso que tiene es en el campo de la construcción, y más concretamente en ventanas. Éstas tienen la capacidad de regular la cantidad de luz y calor que llega al interior. De esta manera se evita poner persianas y se reduce el gasto energético en aire acondicionado e iluminación. Se ha demostrado que el uso de ventanas electrocrómicas en edificios comerciales puede reducir los gastos en

energía eléctrica entre un 20 y un 30%. Este vidrio también tiene aplicaciones en gafas de sol, paneles informativos, indicadores de temperatura y filtros ópticos, pero con estos usos no se comercializa todavía.

El vidrio electrocrómico está compuesto por siete capas de diferentes materiales. Las dos más exteriores son de vidrio o plástico transparente, y son las que dan a la ventana las características de resistencia y aislamiento térmico y acústico. Las dos capas siguientes están hechas de un material conductor transparente (TCO) y están conectadas a la corriente eléctrica. Entre estas dos últimas capas citadas están las tres centrales, y en ellas es donde se produce la reacción química que hace oscurecer a la ventana. Una de estas tres capas está compuesta por un material electrocrómico. Otra capa de las tres centrales es el contraelectrodo, que es un material capaz de almacenar iones. Este contra-electrodo suele ser un polímero conductor o un óxido metálico, que es el más usado. Entre la capa electrocrómica y el contraelectrodo está la capa más central de todas, que es un material conductor iónico. Las propiedades de  $\text{SnO}_2$  son aptas para que este actué como un componente en un vidrio electrocrómico.<sup>[21]</sup>

#### **4.4. La Técnica de Sol-Gel**

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersada es muy pequeña (~1-1000 nm) tanto que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracción de van der Waals y cargas superficiales. La inercia de la fase dispersada es lo suficientemente pequeña para presentar movimiento Browniano. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

En el Proceso de Sol-Gel, los precursores para la preparación de un coloide consisten en un elemento metálico ó metaloide rodeado de varios ligantes. Los silicatos Si-OR y alcoxidos M-OR, son la clase de precursores más utilizados.<sup>[22]</sup>

#### ***4.4.1. Antecedentes Históricos***

El primer alcóxido metálico fue preparado a partir de  $\text{SiCl}_4$  y alcohol por Ebelmen, quien encontró que el compuesto gelaba al ser expuesto a la atmosfera, sin embargo, este material tuvo interés solo para los químicos por casi un siglo. En los años 1930's, Gefcken reconoció que los alcoxidos podían ser usados en la obtención de películas de óxidos metálicos. Este proceso fue desarrollado por la compañía de vidrio Schott en Alemania.

Geles inorgánicos a partir de sales acuosas han sido estudiados por un largo tiempo. Graham demostró que el agua en el gel de sílica podía sustituirse por disolventes orgánicos, lo cual argumentaba a favor de la teoría que establecía que un gel formaba una red sólida continua. Esta teoría fue aceptada en 1930, cuando Hurd demostró que el gel de sílica debía formarse en un esqueleto polimérico derivado del ácido silícico, que encerraba una fase líquida continua.

El proceso de secado súper crítico fue inventado por Kistler en 1932, quien se interesó en demostrar la existencia de un esqueleto sólido en el gel y en estudiar la estructura. Al mismo tiempo los minerólogos se interesan en el uso de soles y geles para la preparación de polvos homogéneos para ser utilizados en estudios de equilibrio de fases. Este método se volvió más tarde muy popular dentro de la industria de los cerámicos para la preparación de polvos homogéneos. Sin embargo, este trabajo no estaba dirigido hacia una comprensión de los mecanismos de reacción o de gelación.

Un trabajo mucho más sofisticado, científicamente y tecnológicamente, se estaba realizando en la industria de los combustibles nucleares pero no fue publicado hasta después. La meta de este trabajo era la de preparar esferas pequeñas de óxidos radioactivos que pudieran ser empaquetadas dentro de celdas de combustible para reactores nucleares.

La ventaja del proceso de Sol-Gel era que evitaba la generación de polvo peligroso, así como podía ser producido en un proceso convencional de cerámicos lo que facilitaba la formación de esferas.

La industria de los cerámicos comenzó a mostrar interés en los geles a finales de los años 60's y a principios de los 70's. La hidrólisis y la condensación controladas por alcóxidos para preparar cristales multicomponentes fueron desarrolladas, en forma separada, por Levene, Thomas y Dislich. En este tiempo varias compañías elaboraban fibras cerámicas a nivel comercial a partir de precursores metal-orgánicos, aunque el desencadenamiento de investigaciones en el área de Sol-Gel data de la demostración de Yoldas y Yamane, en el año de 1978, que mencionan que podían producirse monolitos mediante un secado cuidadoso de geles.<sup>[22]</sup>

#### ***4.4.2. Aspectos Químicos***

El proceso del Sol-Gel involucra básicamente dos tipos de reacciones: la hidrólisis y la condensación de precursores moleculares.

La hidrólisis se define como el desplazamiento de un ligante OR por un radical OH previamente de un nucleófilo, en este caso una molécula de agua. La reacción es favorecida por la salida del ligante, ya que este es más grande que un OH y esto minimiza las energías de repulsión entre los otros grupos enlazados.<sup>[22]</sup>

Cuando se disuelve en agua pura, los cationes del metal,  $M^{Z+}$ , frecuentemente introducidos como sales, son solvatados por moléculas de agua:

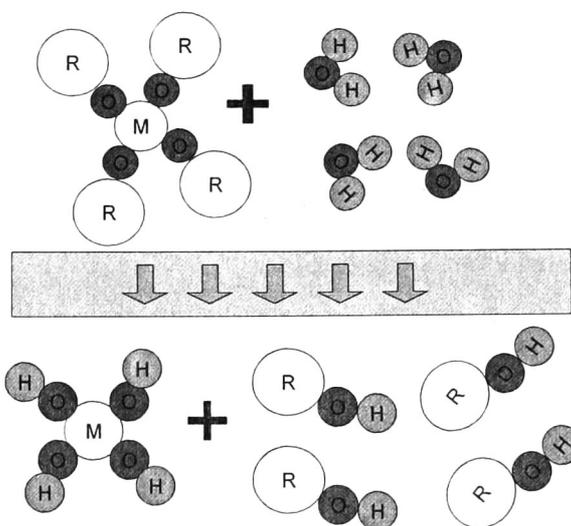


Ilustración 7. Etapa de hidrólisis en el proceso de Sol-Gel

Se conoce como condensación al proceso de formación de enlaces tipo M-O-M mediante reacciones de adición y sustitución nucleofílica; este proceso es complejo y puede ocurrir tan pronto como los grupos hidroxilo se generan, es decir, de manera simultánea a la hidrólisis, una vez iniciada esta.<sup>[22]</sup>

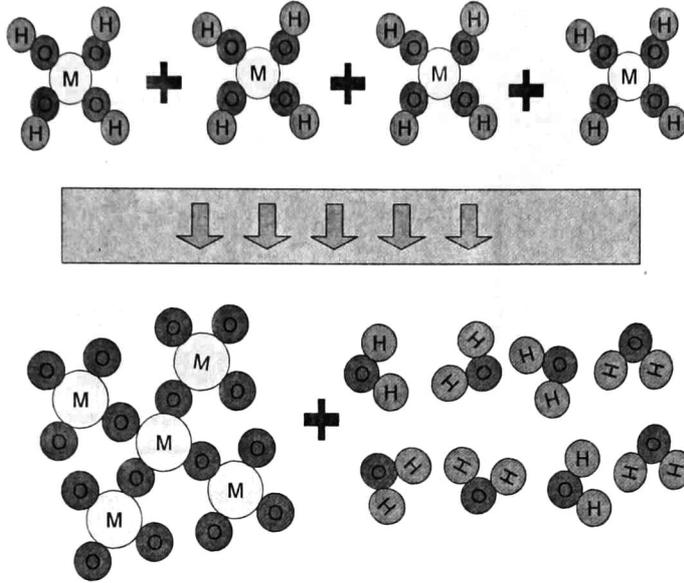


Ilustración 8. Etapa de condensación en el proceso Sol-Gel

La producción de películas delgadas por medio del sol gel se hace a través de soles que se aplican a sustratos transparentes y por medio de tratamientos térmicos se sinteriza el material.<sup>[26]</sup>

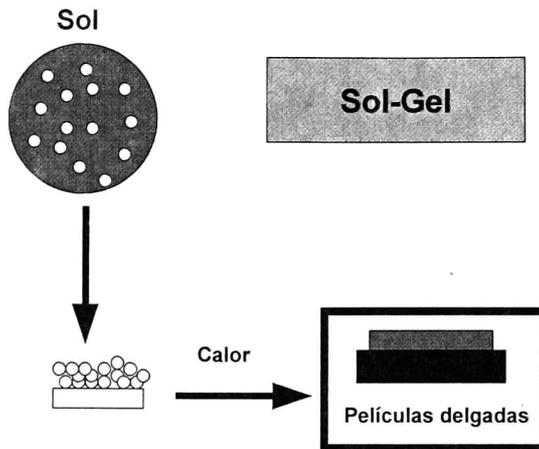


Ilustración 9. Obtención de películas por medio de la técnica Sol-Gel

#### ***4.5.1. Caracterización Estructural***

##### **4.5.1.1. Difracción de Rayos X**

La cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

El fenómeno de difracción es debido esencialmente a la relación de fases entre dos o más ondas. Las diferencias de camino óptico conducen a diferencias de fase que a su vez producen un cambio en la amplitud. Cuando dos ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí, ya sea porque sus vectores sean cero o porque estos sean igual en magnitud pero en sentido contrario. Por el contrario, cuando dos ondas están en fase, la diferencia de sus caminos ópticos es cero o un número entero de la longitud de onda. La difracción de rayos x ocurre

sólo cuando la longitud de onda es del mismo orden que los centros de dispersión. Así, para estas ondas electromagnéticas se necesitan rejillas de dispersión del orden de Å. Sólo en la naturaleza y en particular en las separaciones interatómicas, se encuentran estas distancias. Lo anterior se deduce de la ley de Bragg. Se debe cumplir que  $\text{sen}(\theta)$  sea menor que uno entonces se tiene que

$$\frac{n\lambda}{2d} = \text{Sen}\theta < 1 \quad \text{ec. 1}$$

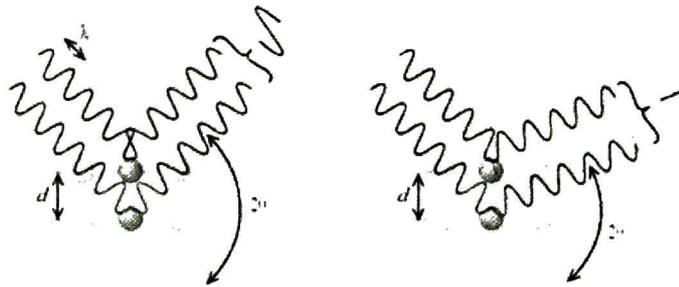
Por consiguiente  $n\lambda$  debe ser menor que  $2d$ . Para el primer máximo de difracción  $n=1$  y se debe cumplir para que haya difracción que  $\lambda < 2d$

#### **4.5.1.1.1. Ley de Bragg**

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad \text{ec. 2}$$

Donde:  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Cuando el ángulo de desviación es  $2\theta$ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva o destructiva.



Ilustrac a)

b) tiva, b)

interferencia destructiva.

#### 4.5.1.1.2. Métodos de Difracción de Rayos X

Existen tres métodos para producir difracción de rayos x: Método de Laue, Método de rotación de cristal y método Powder. El Método de Laue consiste en hacer incidir en un cristal un espectro continuo de rayos x, de tal manera que para cada longitud de onda existirá un determinado ángulo. En el Método de rotación de cristal se hace incidir un haz de rayos x monocromáticos sobre un cristal. En el Método Powder el cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales.<sup>[23]</sup>

#### 4.5.1.1.3. El estado cristalino

En la mayoría de los sólidos, las grandes fuerzas de atracción o cohesión que existen entre las partículas que lo componen, hacen que éstas se distribuyan regular y simétricamente en el espacio. Estos sólidos reciben el nombre de sólidos cristalinos o cristales.

Existen algunos sólidos, llamados sólidos amorfos o vidrios, a los que les falta la ordenación de largo alcance de los sólidos cristalinos. Estructuralmente, podrían

considerarse como líquidos con una gran viscosidad, recibiendo a veces el nombre de líquidos sobre enfriados.

Existen también un gran número de sustancias que, en estado líquido, posee una gran regularidad interna (monodimensional o bidimensional), intermedia entre el desorden de un líquido ordinario y la ordenación periódica de un sólido cristalino. Estas fases líquidas reciben el nombre de cristales líquidos.

Un cristal es una sustancia homogénea, es decir, en cualquier parte del cristal, cada átomo, ión o molécula tiene un entorno idéntico que puede relacionarse con otros por operaciones de simetría.

Un cristal es anisótropo. Sus distintas propiedades físicas como dureza, dilatación térmica, conductividad, etc., dependen de la dirección en que se midan. Muchas sustancias cristalinas presentan isotropía (metales, muchos minerales, etc.), pero esto es debido a que están formadas por un elevado número de pequeños cristallitos estadísticamente desorientados unos respecto a otros. Este tipo de sustancias reciben el nombre de policristalinas.

En una red cristalina pueden trazarse series de infinitos planos paralelos y equidistantes entre sí, conteniendo cada uno de ellos sucesiones lineales de puntos reticulares (puntos sobre la red). La distancia  $d$  entre dos planos consecutivos de una misma familia se denomina distancia interplanar o, simplemente espaciado.

La posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices  $h$ ,  $k$  y  $l$  denominados índices de Miller, y se escriben entre paréntesis  $(hkl)$ . Cada familia de planos paralelos divide a los ejes cristalográficos en un número entero de partes iguales; los índices de Miller se hallan directamente reduciendo a los menores números enteros los

valores inversos de las intersecciones fraccionarias del plano con los ejes cristalográficos.<sup>[23]</sup>

#### **4.5.1.1.4. Método del polvo policristalino**

Es el método más general y sus aplicaciones son muy variadas; puede citarse por ejemplo, la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, estudio de texturas, determinación del tamaño de los cristalitas, determinación de coeficientes de dilatación térmica, estudios de compuestos y reacciones a alta y baja temperatura, etc.

Este método también es utilizado para aplicaciones de tipo más específicamente cristalográficas, como pueden ser la asignación de índices a las reflexiones y la determinación de los parámetros de red, que en algunos conducen a la resolución de la estructura cristalina.

El grado de cristalinidad se puede determinar mediante el análisis de la intensidad de la radiación de rayos X dispersada por la muestra. Para la medida de la intensidad es más conveniente utilizar un sistema detector difractométrico que una cámara fotográfica. En la Ilustración 11 se muestran los picos característicos de un material cristalino, policristalino y amorfo.<sup>[28]</sup>

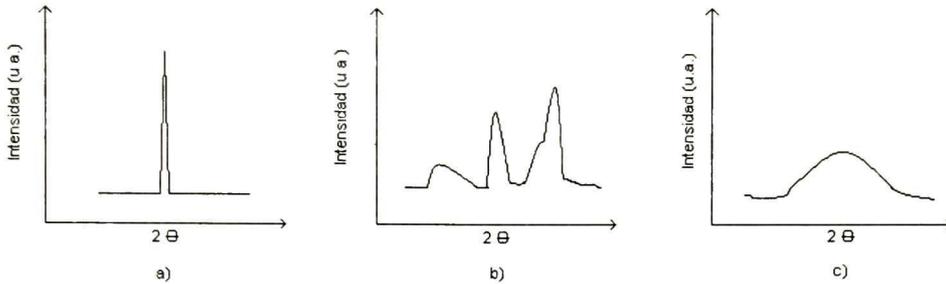


Ilustración 11. Picos de rayos X característicos de un material a) cristalino, b) policristalino, c) amorfo.

#### 4.5.1.1.5. Tamaño de grano

En 1918, P Scherrer demostró que cuando una radiación monocromática cae sobre un material cristalino orientado aleatoriamente, el haz difractado es ampliado cuando el tamaño de las partículas es pequeño. Con un método de aproximación el obtuvo una expresión, para el valor del ancho medio a la altura media B del haz difractado.<sup>[27]</sup>

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{ec. 3}$$

en donde D es el tamaño de grano cristalino promedio, K es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $\beta = (B - b)$  donde B es la intensidad en radianes del ancho medio a la altura media y b es en ancho medio instrumental (0.12 radianes) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

El factor de forma tiene un valor típico de 0.9, aunque este valor varía dependiendo de la forma del cristalito. La ecuación de Sherrer está limitada para partículas en escala nanométrica, por lo que no es aplicable para tamaños mayores 0.1  $\mu\text{m}$ .

#### **4.5.1.1.6. Análisis de Esfuerzos.**

Cuando una pieza policristalina de metal es deformada elásticamente de tal manera que la deformación es uniforme a distancias relativamente grandes, el espaciamiento del plano de la red en el grano que lo constituye, cambia de su valor de esfuerzo-libre a un nuevo valor correspondiente a la magnitud del esfuerzo aplicado, este nuevo espaciamiento permanece esencialmente constante de un grano a otro para cualquier conjunto de planos.

Por otro lado, si el metal es deformado plásticamente, los planos de la red suelen ser distorsionados de tal manera que el espacio de cualquier (hkl), establecido varía de un grano a otro o de una parte de un grano a otro.

Esta no uniformidad de deformación causa una ampliación de la correspondiente línea de difracción. En realidad, ambos tipos de deformación son por lo general superpuestos en los metales deformados plásticamente, y las líneas de difracción son cambiadas y ampliadas, porque no sólo el espaciado de plano varía de grano a grano, pero su valor medio es diferente al del metal no deformado.

En el caso de material con deformación uniforme, conociendo esta deformación (Strain) se puede conocer el esfuerzo (Stress), que se puede calcular utilizando las constantes elásticas del material, medidas mecánicamente, o por un procedimiento de medición de calibración. Por lo tanto la difracción de rayos X puede ser utilizada para realizar medidas del Stress.<sup>[28]</sup>

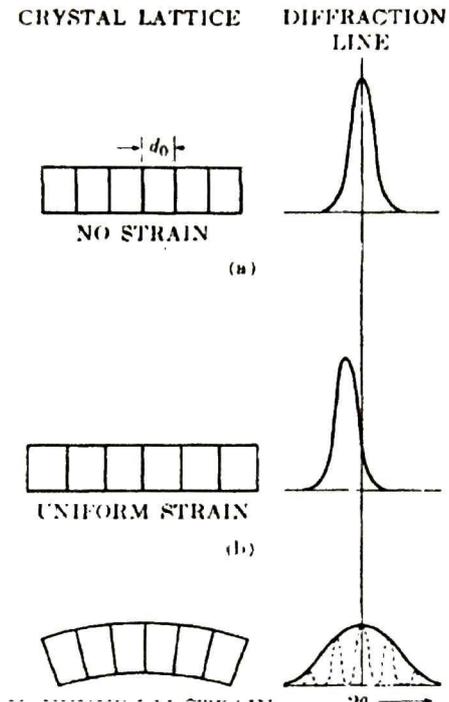


Ilustración 12. Efecto del esfuerzo sobre la línea de Debye (espesor y posición).

#### **4.5.1.1.7. Mecanismo de la deformación plástica**

##### **4.5.1.1.7.1. Deslizamiento de las dislocaciones**

- 1) Al aplicar un esfuerzo cortante, la dislocación existente puede romper los enlaces atómicos de los planos atómicos contiguos (en un sentido)
- 2) Los planos con enlaces rotos se desplazan ligeramente y en sentido contrario para restablecer sus enlaces atómicos con otros planos
- 3) Esta recombinación hace que la dislocación se desplace por el material

4) Finalmente el material queda deformado.

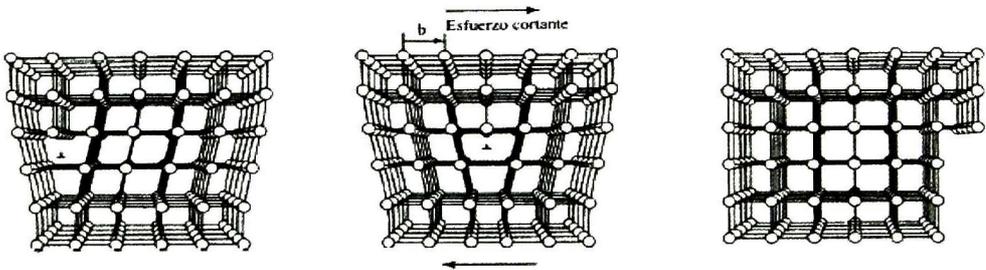


Ilustración 13. Deslizamiento de dislocaciones en un material

#### 4.5.1.1.8. Método de Warren – Averbach.

El método de Warren – Averbach toma en cuenta no solo el ancho del pico, sino también la forma del mismo. Este método es capaz de darnos información acerca del tamaño de cristalitas, así como de su distribución en la red. Es más frecuentemente usado para análisis de dislocación y densidad de efectos, en análisis de metales.

Este método es una manera más general y precisa de estudiar los perfiles de difracción, basada en análisis de Fourier, trata la función de perfil total  $R_{total}$  como resultado del producto de convolución de la función instrumental  $R_{Instr}$  con la función generada por la propia muestra  $R_{sample}$ , siendo esta última a su vez el producto de convolución de la función relativa al tamaño de la cristalita  $R_{size}$  y la debida a la deformación (strain)  $R_{strain}$ .

$$R_{total} = R_{Instr} * R_{sample} = R_{Instr} * R_{size} * R_{strain} \quad \text{ec. 4}$$

El método exige la representación del difractograma en el espacio recíproco, en lugar del clásico que lo hace en función de  $2\theta$ . La obtención de histogramas de difracción en este espacio constituye una gran dificultad experimental, ya que exige una programación adecuada del difractómetro en forma muy diferente a la habitual.<sup>[28]</sup>

#### **4.5.1.1.9. Método de Williamson – Hall.**

El efecto del “strain” o deformación sobre la anchura del perfil es generalmente muy pequeño frente al proporcionado por la magnitud del mosaico. Para corregir el efecto del “strain” se puede utilizar el método de Williamson-Hall.

El método de Williamson-Hall permite calcular por separado el tamaño y el “strain” mediante dos, o más, ordenes de una reflexión (hkl), aunque no da información sobre las distribuciones de valores proporcionadas por el método de “Warren-Averbach”

La relación para este método es la siguiente:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad \text{ec. 5}$$

en donde D es el tamaño de grano cristalino promedio,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $\beta = (B - b)$  donde B es la intensidad en radianes del ancho medio a la altura media y b es en ancho medio instrumental (0.12) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.<sup>[28]</sup>

#### **4.5.1.1.9.1. Factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos.**

Existen varios factores, aparte del tamaño de cristalito, que pueden contribuir al ensanchamiento y perfil de los picos, entre ellos:

1. Instrumentales.

- Monocromaticidad: La radiación no es estrictamente monocromática.
- Función Instrumental: Geometría y óptica del difractor.

2. Inherentes a la naturaleza de la muestra.

- Fondo alto: Presencia excesiva de amorfos.
- Deformaciones (Strain): Heterogeneidades y distorsiones de la celda unitaria.
- Factores de Temperatura.

#### **4.5.1.1.10. Stress y Stress residual**

Es importante conocer la diferencia entre esfuerzo y esfuerzo residual, y estos se pueden diferenciar de la siguiente manera. Considere una barra de metal deformado elásticamente, por una tensión uniforme. El esfuerzo aplicado es dado simplemente por la fuerza aplicada por unidad de área de sección transversal. Si las fuerzas externas son retiradas, el esfuerzo desaparece (siempre y cuando no este no haya excedido la ley de Hooke), y la barra recupera sus dimensiones iniciales en las que estaba libre de Stress. Por otro lado, hay ciertas operaciones las cuales pueden ser realizadas sobre una parte del metal, las cuales lo pueden dejar en una condición de Stress incluso después de que todas las fuerzas externas han sido removidas. Este Stress, que persiste en la falta de fuerza externa, se llama estrés residual.<sup>[28]</sup>

#### **4.5.1.1.11. Stress uniaxial**

El esfuerzo uniaxial es en que, por ejemplo, una barra se somete a tensión o compresión simple, solo en una dirección. Las orientaciones más importantes de los elementos de esfuerzo uniaxial son los ángulos a 0 y 45°, mostrada en la figura la primera tiene el esfuerzo normal máximo y la ultima el esfuerzo cortante

máximo. Si se cortan secciones en la barra en otros ángulos, se pueden determinar los esfuerzos que actúan sobre los elementos de esfuerzo correspondientes.<sup>[28]</sup>

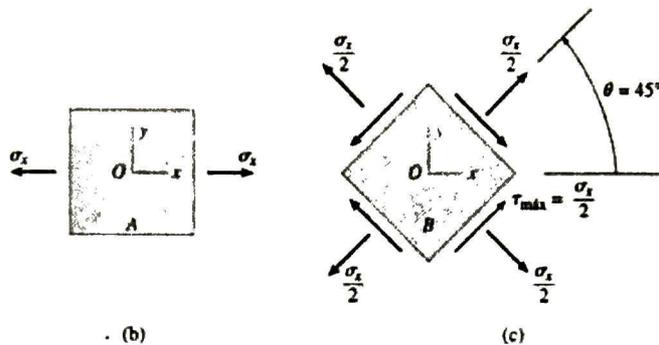


Ilustración 14. Esfuerzos uniaxiales a 0 y 45 °

#### 4.5.1.2. Perfilometría

##### 4.5.1.2.1 Perfilómetro

El perfilómetro es un instrumento de medición utilizado para medir el perfil de la superficie con el fin de cuantificar su rugosidad. La resolución vertical es generalmente en un nivel nanométrico, aunque la resolución lateral es generalmente más pobre. Mientras que la noción histórica de un perfilómetro era un dispositivo similar a un fonógrafo que mide una superficie conforme la superficie se mueve relativamente a la punta del perfilómetro de contacto, esta noción está cambiando junto con la aparición de numerosas técnicas de perfilometría sin contacto.

#### **4.5.1.2.1.1. Perfilómetros de contacto**

Una punta de diamante se desplaza verticalmente en contacto con una muestra y se mueve lateralmente a través de la muestra una distancia y fuerza específica de contacto. Un perfilómetro puede medir pequeñas variaciones de la superficie con desplazamiento vertical de la punta como una función de la posición. Un perfilómetro típico puede medir pequeñas características verticales que van de una altura de 10 nanómetros a 1 milímetro. La posición de la altura de la punta de diamante genera una señal analógica que se convierte en una señal digital almacenada, analizada y mostrada. El radio de la punta de diamante se encuentra entre 20 nanómetros y 25  $\mu\text{m}$  y la resolución horizontal es controlada por la velocidad del barrido y los datos de señal de frecuencia de muestreo. La fuerza de rastreo de la punta puede variar desde menos de 1 a 50 miligramos.<sup>[29]</sup>

#### **4.5.1.2.1.2. Ventajas de los perfilómetros de contacto:**

**Aceptación:** La mayoría de las normas de acabado de la superficie del mundo está escrita para perfilómetros de contacto. Para seguir la metodología prescrita, este tipo de perfilómetro es a menudo necesario.

**Independencia de la superficie:** El contacto con la superficie es una ventaja en ambientes sucios donde los métodos de no-contacto pueden terminar midiendo la superficie contaminante en vez de la superficie en sí. Sin embargo, debido a que la punta está en contacto con la superficie este método no es sensible a la reflectancia superficial o al color.

**Resolución:** El radio de la punta puede ser tan pequeño como 20 nanómetros, significativamente mejor que el perfil óptico de la luz blanca

**Técnica directa:** No se requiere modelado.

#### **4.5.1.2.1.3. Perfilómetros de no-contacto**

Un perfilómetro óptico es un método de no-contacto para proporcionar gran parte de la misma información que un perfilómetro de punta. Hay muchas técnicas diferentes que están siendo actualmente empleadas, tales como la triangulación láser (sensor de triangulación), microscopía confocal (utilizado para la elaboración de perfiles de objetos muy pequeños) y holografía digital.

#### **4.5.1.2.1.4. Ventajas de perfilómetros ópticos**

**Velocidad:** Debido a que los perfilómetros de no-contacto no tocan la superficie las velocidades del barrido están dictadas por la reflexión de la luz desde la superficie y la velocidad de adquisición de la electrónica.

**Confiabilidad:** Los perfilómetros ópticos no tocan la superficie y por lo tanto, no pueden ser dañados por el desgaste con la superficie o descuidados de los operadores. Muchos perfilómetros de no-contacto son de estado sólido lo que tiende a reducir significativamente el mantenimiento necesario.

**Tamaño del punto:** el tamaño del punto, o la resolución lateral, de métodos ópticos va desde unos pocos micrómetros hasta sub micrómetros.<sup>[29]</sup>

### ***4.5.2. Caracterización Óptica***

#### **4.5.2.1. Espectroscopia UV Vis**

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano).

En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado.<sup>[24]</sup>

#### **4.5.2.2. Aplicaciones**

La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

##### ***4.5.2.2.1. Soluciones de iones metálicos de transición.***

Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos de metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligandos. Por ejemplo, el color de una solución diluida de sulfato de cobre es muy azul; agregando amoníaco se intensifica el color y cambia la longitud de onda de absorción máxima.<sup>[24]</sup>

##### ***4.5.2.2.2. Compuestos orgánicos.***

Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en agua, o el etanol para compuestos

orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV, por lo que no todos los disolventes son adecuados para su uso en espectrometría UV. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de longitudes de onda. La polaridad y el pH del disolvente pueden afectar la absorción del espectro de un compuesto orgánico. La tirosina, por ejemplo, aumenta su máximo de absorción y su coeficiente de extinción molar cuando aumenta el pH de 6 a 13, o cuando disminuye la polaridad de los disolventes. Aunque los complejos de transferencia de carga también dan lugar a colores, éstos son a menudo demasiado intensos para ser usados en mediciones cuantitativas.

La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Por tanto, la espectrometría UV/VIS puede usarse para determinar la concentración de una solución. Es necesario saber con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración. Esto puede ser obtenido a partir de referencias (las tablas de coeficientes de extinción molar) o, con más exactitud, determinándolo a partir de una curva de calibración.

El espectrofotómetro UV/Vis puede utilizarse como detector para la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR). La presencia de un analito da una respuesta que puede ser proporcional a la concentración. Para resultados precisos, la respuesta del instrumento al analito debe compararse con la respuesta a un estándar, lo que es muy similar al uso de curvas de calibración. La respuesta (por ejemplo, el pico de altura) para una concentración particular se conoce como factor de respuesta.<sup>[24]</sup>

#### 4.5.2.3. Ley de Beer-Lambert.

La espectrometría UV-Vis se utiliza con mayor frecuencia en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, usando la Ley de Beer-Lambert:

$$A = -\text{Log}_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad \text{ec. 6}$$

donde A es la absorbancia medida,  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, I es la intensidad de transmisión, L la longitud de ruta a través de la muestra, y c la concentración de las especies absorbentes. Para cada especie y longitud de onda,  $\epsilon$  es una constante conocida como absortividad molar o coeficiente de extinción. Esta constante es una propiedad fundamental molecular en un solvente dado, a una temperatura y presión particular, y tiene como unidades  $1/M \cdot cm$  o, a menudo,  $U/M \cdot cm$ .

La absorbancia y extinción  $\epsilon$  a veces son definidas en términos de logaritmo natural en lugar de logaritmo de base 10.

La ley de Beer-Lambert es útil para la caracterización de muchos compuestos, pero no sirve como relación universal para la concentración y absorción de todas las sustancias. En moléculas complejas de gran tamaño, como los tintes orgánicos (Xylenol Naranja o Rojo Neutro, por ejemplo), a veces se encuentra una relación polinómica de segundo orden entre la absorción y la concentración.

#### 4.5.2.4. Espectrofotómetro Ultravioleta –Visible.

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la

muestra ( $I_0$ ). La relación  $I/I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión:

$$A = -\text{Log}(\%T) \quad \text{ec. 7}$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monochomadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles. Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz (como el Spectronic 20), toda la luz pasa a través de la célula muestra. La  $I_0$  debe medirse retirando la muestra. Este fue el primer diseño, y todavía está en uso en la enseñanza y laboratorios industriales.

En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una célula transparente, conocida como cubeta. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta

anchura se convierte en la longitud de ruta,  $L$ , en la Ley de Beer-Lambert. También se pueden usar tubos de ensayo como cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles.<sup>[24]</sup>

#### 4.5.2.5. Espectro Ultravioleta-Visible.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples. La longitud de onda se representa con el símbolo  $\lambda$ . Del mismo modo, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) frente a la longitud de onda ( $\lambda$ ). Este gráfico estándar sería efectivamente "la concentración corregida" y, por tanto, independiente de la concentración. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama  $\lambda_{\text{máx}}$ , y se pronuncia "lambda-max"

Las reglas de Woodward-Fieser son un conjunto de observaciones empíricas que pueden utilizarse para predecir  $\lambda_{\text{máx}}$ , la longitud de onda de la absorción UV-Vis, para compuestos orgánicos conjugados como dienos y cetonas.

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de

electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones en la anchura de la hendidura (ancho de banda efectivo) en el espectrofotómetro.<sup>[24]</sup>

#### 4.5.2.6. Ancho de Banda Prohibida

Utilizando el espectro de absorción es posible investigar la estructura de banda de un semiconductor. En el proceso de absorción, un fotón con una energía conocida excita a un electrón de menor energía a uno de mayor energía.

La absorción se expresa en función del coeficiente  $\alpha(h\nu)$  el cual está definido como la razón relativa de la disminución de intensidad de la luz  $L(h\nu)$  a lo largo de la trayectoria de propagación:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad \text{ec. 8}$$

##### 4.5.2.6.1. Absorción Fundamental

El proceso en el cual ocurren transiciones banda a banda puede ser llamado absorción fundamental. Ésta puede ser usada para determinar la energía de la banda prohibida en los semiconductores.

El coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  para un fotón de energía  $h\nu$  es proporcional a la probabilidad  $P_{if}$  para las transiciones desde un estado inicial a un estado final y la densidad de electrones en el estado inicial,  $n_i$ , y la densidad de estados disponibles,  $n_f$ , este proceso puede ser asumido para todas las posibles transiciones entre estados separados por una energía diferente o igual a  $h\nu$ :

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f$$

Utilizando el modelo de bandas parabólicas se pueden obtener los valores del ancho de banda prohibida de las películas delgadas. Partiendo de los espectros de absorbancia y del espesor de las películas se calcula el coeficiente de absorción  $\alpha$ . Posteriormente se grafica  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía de los fotones  $h\nu$  y se realiza un ajuste lineal en la región donde inicia la absorción. El valor de la intersección con el eje de la energía (cuando  $(\alpha h\nu)^2=0$ ) es el valor correspondiente al ancho de banda prohibida del material. Un análisis más detallado lo reporta Torres<sup>[27]</sup> en su trabajo de investigación de películas de SnO<sub>2</sub>.

#### 4.5.2.7. Determinación de espesores mediante espectros de transmisión.

Los espectros de transmisión en las películas delgadas pueden presentar oscilaciones en la región transparente ( $h\nu < E_g$ ), esto debido a posibles interferencias de las reflexiones múltiples de los rayos reflejados (o transmitidos) desde las dos superficies de la muestra; lo que produce máximos y mínimos en la intensidad.

El análisis de estas oscilaciones de los espectros de transmisión óptica, permite obtener información del índice de refracción ( $n$ ) y el espesor ( $d$ ) de las películas delgadas.

Utilizando la siguiente expresión es posible calcular el espesor de las películas delgadas.

$$d = \frac{i \lambda_0 \lambda_i}{2n_f \lambda_0 \lambda_i} \quad \text{ec. 9}$$

donde  $i$  es el número de mínimos (máximos) ubicados entre los máximos (mínimos) en las longitudes de onda  $\lambda_0$  y  $\lambda_i$ . La  $d=i2n_f \lambda_0 \lambda_i \lambda_0 \lambda_i$  ec. 9 permite

determinar tanto el índice de refracción así como el espesor de la película delgada.

Para la obtención del índice de refracción de las películas se realiza un análisis de reflexiones múltiples en las fronteras de las películas delgadas.

Un análisis detallado de estas reflexiones está reportado por Torres<sup>[27]</sup> y a partir del cual se llega a la siguiente expresión.

$$n_f^2 + (n_s + n_0 - B) \cdot n_f + n_0 \cdot n_s = 0 \quad \text{ec. 10}$$

Donde

$$B = 4 \sqrt{\frac{n_0 n_s}{T^{1/2}}} \quad \text{ec. 11}$$

La  $n_f^2 + (n_s + n_0 - B) \cdot n_f + n_0 \cdot n_s = 0$  ec. 10 puede ser simplificada sustituyendo los valores del índice de refracción del aire  $n_0=1$  y el índice de refracción del sustrato  $n_s=1.5$  que nos lleva a la siguiente expresión.

$$n_f^2 + (2.5 - B) \cdot n_f + 1.5 = 0 \quad \text{ec. 12}$$

Finalmente para obtener el índice de refracción se resuelve la ecuación utilizando la fórmula de una ecuación cuadrática:

$$n_f = \frac{-(2.5-B) \pm \sqrt{(2.5-B)^2 - 4(1)(1.5)}}{2(1)} \quad \text{ec. 13}$$

Para fines prácticos se toman solo los valores del índice de refracción que sean mayores al índice de refracción del sustrato.

Una vez calculados los índices de refracción de las películas delgadas podemos calcular su espesor. En este trabajo se utilizó este método para calcular el espesor de las películas delgadas de ZnO:Sn.

### **4.5.3. Caracterización Eléctrica**

#### **4.5.3.1. Método de 4 puntas.**

En el caso del método de 4 puntas se colocan linealmente cuatro electrodos en forma de punta como se muestra en la Ilustración 15. A continuación se hace pasar una corriente que fluye entre las dos puntas externas (A y D), y la diferencia de potencial formada entre las dos puntas internas es medida para determinar la resistencia. Después, multiplicando la resistencia medida (generalmente en Ohms) con el espesor de la película (en cm) y un factor de corrección de la resistividad, se obtiene la resistividad volumétrica.

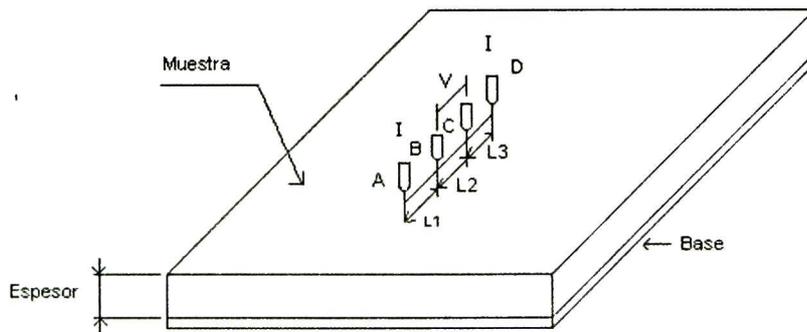


Ilustración 15. Esquema del método de 4 puntas para la medición de la resistividad de una película delgada.

#### **4.5.3.2. Factor de corrección de la resistividad.**

El factor de corrección de la resistividad (RFC) cambia con la forma y el tamaño de la muestra, así como por la posición en la que esta es medida.

En el método de 4 puntas, dado que el tamaño de la muestra y la posición en la que se mide no son fijos, la energía eléctrica distribuida en la muestra cambia con el tamaño de la muestra y la posición en la medición. Si el tamaño de la muestra es pequeño ó la posición de la medición esta cerca del borde de la película, el pico del campo eléctrico se vuelve más alto lo que nos lleva a tener una resistencia mayor. Esto es a causa de la energía eléctrica contenida en la muestra. El RFC es utilizado para obtener los valores correctos para la resistividad superficial o volumétrica.<sup>[25]</sup>

## Capítulo 5

### Desarrollo Experimental

En la siguiente sección se presentan los detalles experimentales relacionados con los depósitos de las películas de óxido de zinc y de óxido de zinc-estaño (ZnO, ZnO:Sn).

## 5.1. Limpieza de los sustratos.

Las películas de ZnO y ZnO:Sn fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning.

### 5.1.1. Limpieza de los sustratos de vidrio

Los sustratos de vidrio fueron sometidos a un procedimiento de limpieza sugerido en la literatura, a continuación mostramos dicho procedimiento

- Desengrasado de los sustratos con mezcla crómica:
  - ✓ Se verifican los sustratos, uno por uno que no estén rayados.
  - ✓ Se lavan con una solución de jabón líquido para eliminar el polvo y la grasa.
  - ✓ Se enjuagan con agua común hasta eliminar todo el jabón y después se enjuagan con agua destilada.
  - ✓ Se colocan en una caja porta muestras de vidrio (caja coplin) y se les adiciona mezcla crómica que los cubra completamente y se deja así por 24 horas.
  - ✓ Finalmente se enjuagan con agua destilada y se disponen para un ataque químico.
  
- Ataque químico de los sustratos
  - ✓ Se colocan los sustratos en un vaso de precipitado y se les adiciona una mezcla de ácido nítrico con agua destilada (1:3).
  - ✓ Se ponen a calentar en una parrilla eléctrica hasta que se llegue a la ebullición de la mezcla de ácido nítrico con agua y se dejan por 3 horas.
  - ✓ Se dejan enfriar un poco los sustratos y se enjuagan con agua destilada hasta eliminar todo el ácido.

- ✓ Finalmente se secan los sustratos con nitrógeno y se disponen en un recipiente con etanol.

## **5.2. Pruebas realizadas para obtener la solución precursora de ZnO:Sn**

Para obtener la solución precursora se hicieron diferentes pruebas de solubilidad con sales y solventes distintos para poder lograr una solución que fuera transparente, libre de precipitados y además que esta nos permitiera obtener películas adherentes al sustrato, uniformes y con alta transparencia. En la Tabla 5 se muestran las propiedades de las sales y solventes estudiados.

Tabla 5. Características generales de las sales y solventes estudiados para la elaboración de las películas de ZnO:Sn

Compuesto Químico	Formula Química	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Marca
Acetato de Zinc Di-hidratado	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	219.49	-----	Merck
Acetato de Estaño (II)	$Sn(OOCCH_3)_2$	236.78	-----	ProChem Inc.
Acetato de Estaño (II)	$(C_2H_3O_2)_2Sn$	236.78	-----	Aldrich
Cloruro de Estaño (II) Di-hidratado	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225.63	-----	J.T Baker
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	62.07	1.110	Merck
Glicerol	$C_3H_8O_3$	92.03	1.23	Merck
1-Propanol	$CH_3(CH_2)_2OH$	60.10	0.802	J.T. Baker
Trietilamina	$C_6H_{15}N$	101.19	0.726	Merck
Metanol	$CH_3OH$	32.04	0.790	J.T. Baker
Etanol	$C_2H_5OH$	46.07	0.816	Merck
Ac. Láctico	$CH_3CHOHCOOH$	90.08	1.206	J.T. Baker
Ac. Clorhídrico	HCl	36.46	1.19	J.T. Baker
Agua Destilada.	$H_2O$	18.01	1	-----

Las primeras pruebas de disolución se hicieron utilizando acetato de zinc junto con acetato de estaño (II) disolviéndose en los solventes arriba mencionados a temperatura ambiente pero no se logro la disolución. Después se realizaron pruebas de solubilidad añadiendo temperatura pero las soluciones obtenidas no resultaron transparentes.

Debido a que las sales mezcladas no se disolvieron se optó por realizar las soluciones del ZnO y SnO<sub>2</sub> por separado, como se menciona en la literatura, y después se agruparon. Se realizaron pruebas de solución para el cloruro de

estaño disolviéndolo en metanol, HCl, H<sub>2</sub>O, ácido láctico, 1-Propanol en diferentes ensayos.

Puesto que no se logró una buena disolución del cloruro de estaño se prefirió utilizar el método reportado en la literatura.

### 5.3. Obtención de la solución precursora de ZnO:Sn

Para la solución precursora del ZnO:Sn se realizaron las soluciones del ZnO y SnO<sub>2</sub> por separado. A continuación mencionamos el procedimiento para realizar dichas soluciones.

#### 5.3.1. Obtención de la solución precursora de ZnO

##### 5.3.1.1. Materiales precursores

Para la preparación de la solución de ZnO se utilizaron los siguientes materiales precursores:

Tabla 6. Características generales de los materiales utilizados para la preparación de la solución precursora del ZnO.

Compuesto Químico	Formula Química	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Marca	Proporción molar (mol)
Acetato de Zinc Di-hidratado	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn·2H <sub>2</sub> O	219.49	-----	Merck	1
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92.03	1.23	Merck	0.15
1-Propanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	60.10	0.802	J.T. Baker	5.92
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101.19	0.726	Merck	2.0

La solución es preparada de la siguiente forma:

- Secado:
  - ✓ Se pone a secar la cantidad de sal requerida en una caja petri limpia y se mete en un horno a 90°C por 1 hr. (dejar la caja destapada)
  - ✓ Se aumenta la temperatura a 100°C por aproximadamente 12 hrs.
  - ✓ Se concluye cuando la sal tiene un aspecto blanco como de talco.
  - ✓ Se tapa la caja petri y se sella con plástico adherente y se guarda en un desecador al vacío para su uso posterior.
  
- Solución:
  - ✓ Se pesa la cantidad necesaria y se coloca en un matraz.
  - ✓ Se adiciona el etilenglicol y el matraz con la mezcla se coloca en un baño de aceite a 170°C y en un recirculador hasta que la sal se disuelva completamente.
  - ✓ Se retira del recirculador y se tapa el matraz, inmediatamente se coloca en un baño de agua fría por 10 segundos manteniendo una agitación manual.
  - ✓ Se agrega el glicerol y se agita manualmente hasta tener uniformidad en la solución.
  - ✓ Se adiciona la mitad del 1-propanol y se continúa con la agitación manual.
  - ✓ Por separado se mezcla la otra mitad del 1-propanol con la trietilamina; esta última mezcla se incorpora a la anterior y se agita manualmente hasta tener una solución transparente y homogénea.
  - ✓ Finalmente se deja reposar hasta que llegue a temperatura ambiente y se coloca en un refrigerador para su uso.

En la Ilustración 16 se muestra el diagrama del procedimiento de elaboración de la solución precursora.

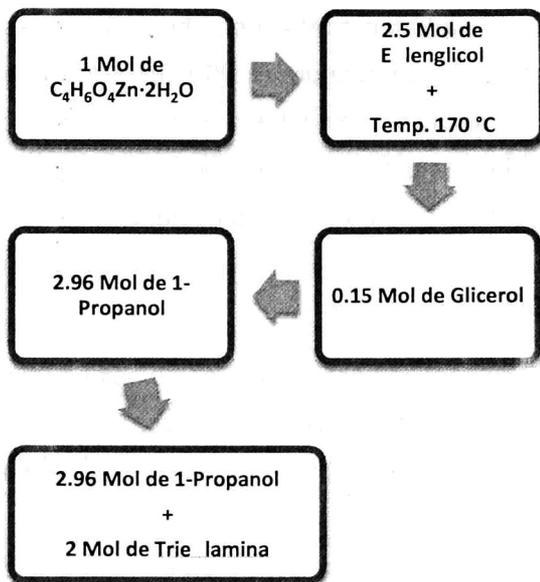


Ilustración 16. Diagrama del procedimiento de elaboración de la solución precursora de ZnO

### 5.3.2. Obtención de la solución precursora de SnO<sub>2</sub>

#### 5.3.2.1. Materiales precursores

Para la preparación de la solución de SnO<sub>2</sub> se utilizaron los siguientes materiales precursores:

Tabla 7. Características generales de los materiales utilizados para la preparación de la solución precursora del SnO<sub>2</sub>.

Compuesto Químico	Formula Química	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Marca	Proporción molar (mol)
Cloruro de Estaño (II) Di-hidratado	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	225.63	-----	J.T Baker	1
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	0.816	Merck	40
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92.10	1.230	Merck	0.20
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101.19	0.730	Merck	0.35

La solución es preparada de la siguiente forma:

- Secado:
  - ✓ Para la realización de esta solución no se requiere secado de la sal.
- Solución:
  - ✓ Se pesa la cantidad necesaria y se coloca en un matraz.
  - ✓ Se adiciona la mitad del etanol y se coloca en agitación magnética a temperatura ambiente para disolver la sal.
  - ✓ Una vez disuelta la sal se agrega el glicerol y se espera a que la mezcla sea homogénea.
  - ✓ Por otra parte se mezcla la otra mitad del etanol con la trietilamina; esta mezcla se agrega a la anterior poco a poco (aproximadamente 150 µL cada 2 min.) y se continua con agitación magnética.
  - ✓ Una vez agregados todos los solventes la mezcla se deja en agitación magnética por aproximadamente 30 min.
  - ✓ Finalmente la solución se coloca en el refrigerador para su uso.

En la Ilustración 17 se muestra el diagrama del procedimiento de elaboración de la solución precursora.

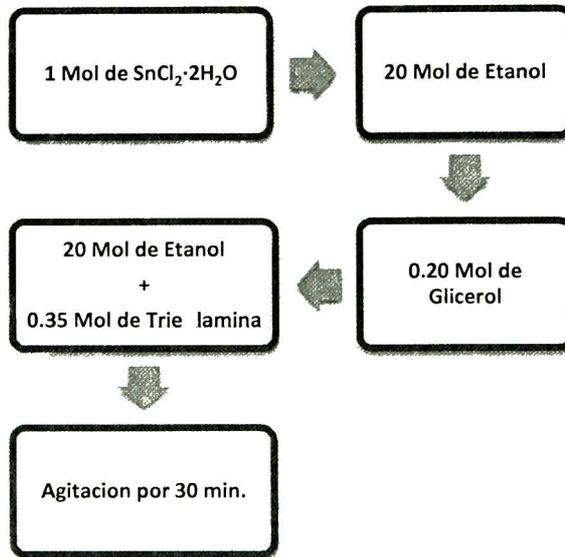


Ilustración 17. Diagrama del procedimiento de elaboración de la solución precursora del SnO<sub>2</sub>.

#### 5.4. Descripción del sistema de inmersión-remoción utilizado

El sistema de inmersión-remoción utilizado para la preparación de las películas delgadas de ZnO:Sn consiste en un motor de pasos que puede tener una velocidad de remoción constante y está dentro de una caja de acrílico para evitar que cambios de presión en la zona próxima al recubrimiento provoquen cambios en el espesor, así también como evitar defectos debidos al aire y polvo del medio ambiente.

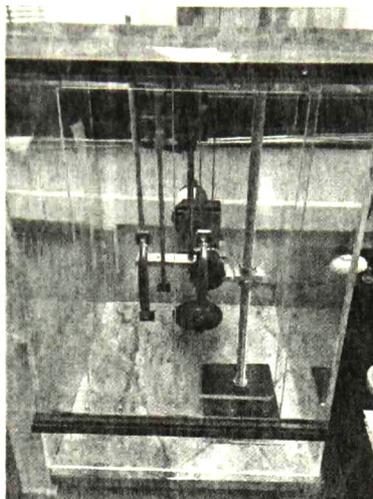


Ilustración 18. Sistema de inmersión-remoción utilizado para el depósito de las películas de ZnO:Sn.

La metodología que se sigue en el depósito de cada recubrimiento se describe a continuación:

1. El substrato de vidrio se sumerge en la solución precursora y se saca a una velocidad constante de 2 cm/min.
2. Una vez recubierto el substrato, éste se introduce a la mufla y se somete a una temperatura de secado de 100 °C durante una hora, en atmósfera de aire. La temperatura de secado se utiliza con la finalidad de eliminar el agua y los solventes orgánicos provenientes de la solución precursora.
3. Posteriormente, se eleva la temperatura a la temperatura de sinterizado ( $T_s$ ) seleccionada a una razón de 7 °C/min y se mantiene a esa temperatura durante 1 hora. El tratamiento térmico de sinterizado da lugar a la formación del óxido. La temperatura de sinterizado fue de 400 °C.
4. Finalmente, el substrato es sacado de la mufla, una vez que ésta se encuentra a la temperatura ambiente, para repetir el procedimiento anterior

y obtener la película con los recubrimientos deseados. Debido a que el tiempo que tarda la mufla en llegar a la temperatura ambiente es muy largo, sólo es posible hacer un recubrimiento por día. En este trabajo las películas estudiadas constan de siete recubrimientos, lo cual resulta suficiente para minimizar la contribución de la interfaz y del sustrato.

### 5.5. Condiciones de depósito

Las películas delgadas de ZnO:Sn fueron depositadas con las siguientes condiciones de depósito:

Tabla 8. *Condiciones de depósito de la películas delgadas de ZnO:Sn*

<b>% at. De Sn</b>	0, 2, 4, 6, 8 y 10 % at. Sn
<b>Vel. de remocion</b>	2 cm/min.
<b>No. de recubrimientos</b>	7
<b>Temp. de Secado</b>	100 °C , 1 Hora
<b>Temp. de Sinterizado</b>	400 °C, 1 Hora
<b>Temp. de Forming Gas</b>	400 °C, 1 Hora
<b>Temp. de vacío</b>	500 °C, 5 Min.

### 5.6. Segundo tratamiento térmico

Con la finalidad de mejorar las propiedades eléctricas de las películas se llevó a cabo un segundo tratamiento térmico en atmósfera controlada

Se realizó un tratamiento térmico con atmosfera en Forming Gas (96:4 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) con una temperatura de 400 °C por 1 hora para todas las concentraciones depositadas y también se realizo un tratamiento térmico en vacío a una temperatura de 500 °C por 5 min. para todas las concentraciones.

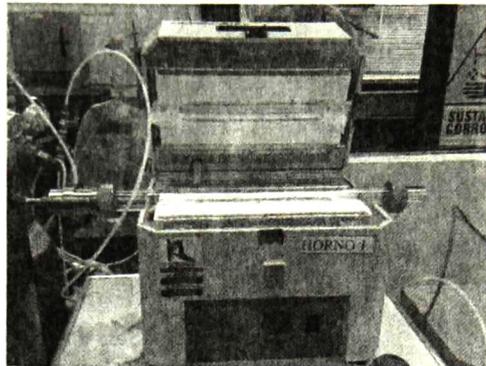


Ilustración 19. Equipo utilizado para el tratamiento en forming gas de las películas delgadas de ZnO:Sn

El tratamiento térmico en vacío fue el que dio lugar a valores de resistividad más bajos, además de ser estables en el tiempo. Este segundo tratamiento térmico se llevo a cabo en un equipo de sublimación en espacio cerrado CSS (por sus siglas en inglés - Close Space Sublimation -), mostrado en la Ilustración 20.

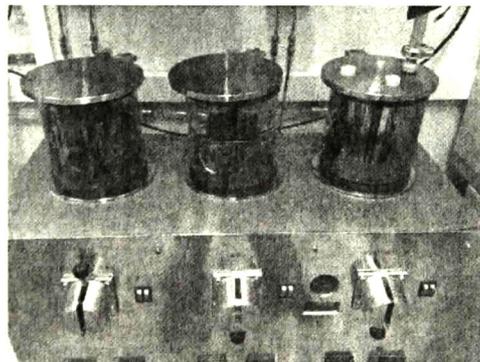


Ilustración 20. Equipo de sublimación en espacio cerrado CSS utilizado para el tratamiento en vacío de las películas delgadas de ZnO:Sn.

Los tratamientos térmicos en vacío fueron realizados en las películas con diferentes concentraciones de Sn.

## 5.7. Caracterización de las películas delgadas

La caracterización de las películas de ZnO:Sn fue llevada a cabo bajo las siguientes técnicas.

### 5.7.1. Caracterización estructural

#### 5.7.1.1. Difracción de Rayos X

La determinación de la estructura cristalina se realizó a partir de los patrones de difracción obtenidos con un difractómetro Rigaku D/max-2100, con una fuente de cobre ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y equipado con un accesorio especial para la medición de películas delgadas. Se hicieron las mediciones con un ángulo rasante de  $0.5^\circ$  y el intervalo de barrido  $2\theta$  fue de  $25$  a  $80^\circ$

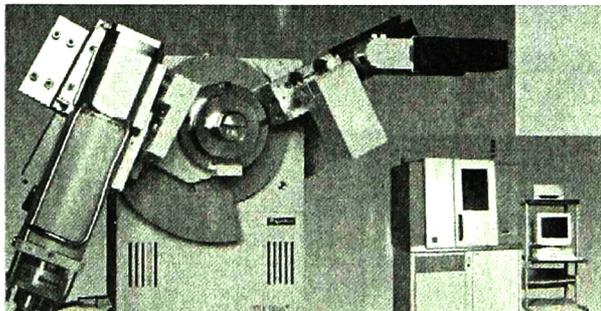


Ilustración 21. Difractómetro de rayos X, Rigaku D/max-2100.

### 5.7.2. Caracterización óptica

#### 5.7.2.1. Espectroscopia UV-Vis

Las medidas ópticas de absorbancia y transmitancia se realizaron con un equipo de espectroscopia UV-Vis de doble haz, modelo Lambda-2 de la marca Perkin-Elmer en un intervalo de longitudes de onda entre  $300$ - $1100 \text{ nm}$ . En las medidas

de absorbancia se tomó el substrato de vidrio como línea base, con la finalidad de eliminar la contribución de éste y obtener únicamente la absorbancia de la película. En las medidas de transmitancia se tomó el aire como línea base y se midió la película más el substrato de vidrio, por lo que la transmitancia reportada en este trabajo corresponde a la contribución de la película más el substrato.

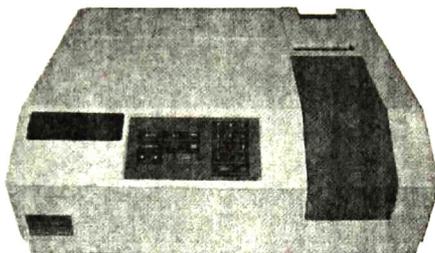


Ilustración 22. Espectrofotómetro UV-Vis, modelo Lambda-2 de la marca Perkin-Elmer.

### ***5.7.3. Caracterización eléctrica.***

#### **5.7.3.1. Método de Cuatro Puntas**

La resistividad eléctrica fue medida por el método de cuatro puntas, usando un equipo digital modelo Loresta-GP MCP-T600 de Mitsubishi Chemical Corporation. Este equipo digital incluye un programa, el cual calcula los factores geométricos de corrección necesarios para el cálculo de la resistividad. Las mediciones se realizaron con las muestras expuestas a la luz del laboratorio.

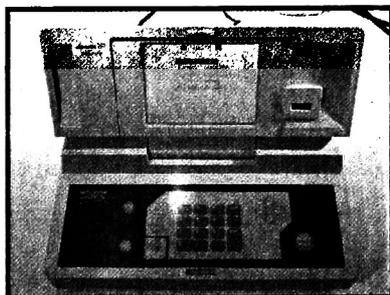


Ilustración 23. Equipo digital Loresta-GP MCP-T600 de Mitsubishi Chemical Corporation.

## Capítulo 6

Análisis y Discusión de Resultados.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y el análisis realizado a las películas de óxido de zinc y de óxido de zinc-estaño (ZnO, ZnO:Sn) obtenidas por la técnica de Sol-Gel.

## 6.1. Caracterización Estructural.

La caracterización estructural de las películas delgadas de ZnO:Sn se llevo a cabo mediante la técnica de Difracción de rayos X. Se determinó la estructura y el tamaño de grano cristalino (utilizando la fórmula de Scherrer), así como un análisis de la deformación de la red para las películas con el segundo tratamiento térmico en forming gas y en vacío.

### 6.1.1. *Cristalinidad*

En la Ilustración 24 se muestran los difractogramas obtenidos para las películas de ZnO con diferentes contenidos atómicos de Sn y con un segundo tratamiento térmico en forming gas. El tratamiento en forming gas fue realizado a una temperatura de 400 °C en un tiempo de 1 hora.

También se presentan los patrones de difracción de polvos informados en la literatura para el ZnO y el SnO<sub>2</sub>.

Se observa el ZnO en su fase hexagonal con una orientación preferencial en la dirección (101) para todos los contenidos atómicos de Sn. Para concentraciones mayores al 6 % at. de Sn existe un ligero corrimiento de los picos preferenciales del ZnO, debido a una posible existencia de esfuerzos.

El SnO<sub>2</sub> presenta en su patrón de difracción de polvos reportado un pico preferencial con una dirección en (110), pero este no aparece en los difractogramas obtenidos, por lo que podemos afirmar que el SnO<sub>2</sub> no se incorpora como tal y la incorporación del Sn como metal debe ser muy pequeña, por lo que no aparecen sus picos característicos en los difractogramas.

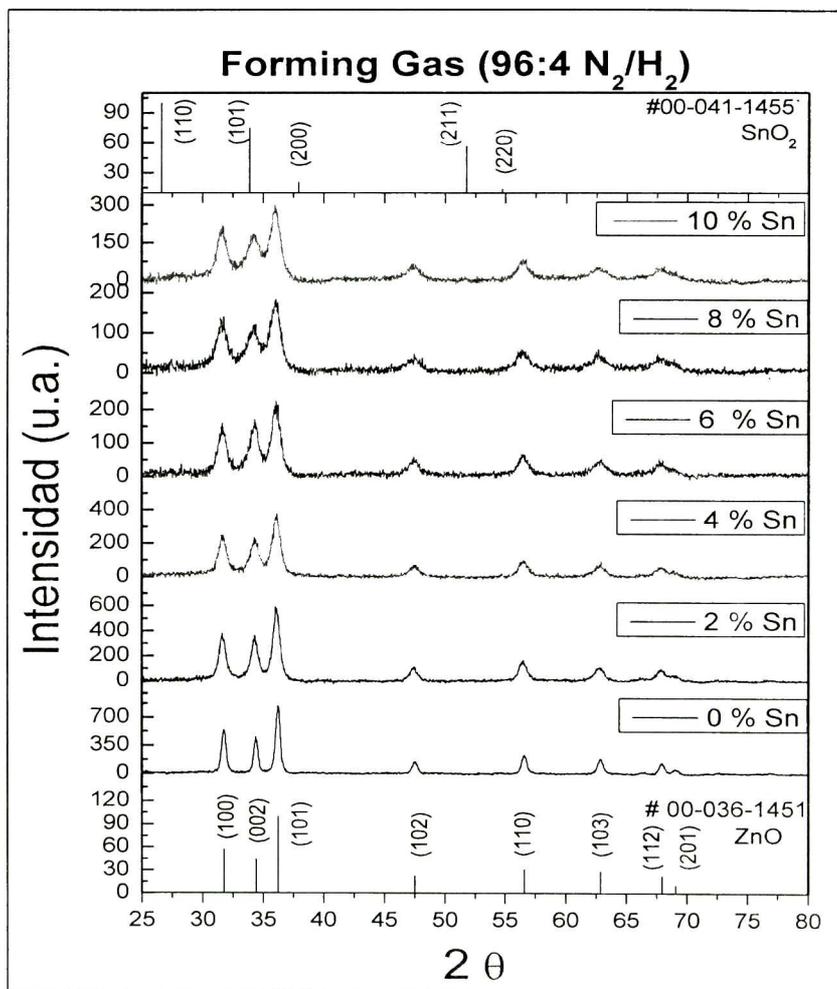


Ilustración 24. Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de ZnO:Sn con un segundo tratamiento térmico en forming gas. Se incluyen las cartas cristalográficas de polvos del ZnO y del SnO<sub>2</sub>.

Esto nos lleva a concluir que para que podamos observar la incorporación del Sn en XRD tendríamos que llevar la impurificación de las películas a un nivel más alto.

Para las películas con un segundo tratamiento en vacío los difractogramas están presentados en la Ilustración 25. Este tratamiento en vacío fue hecho a una temperatura de 500 °C en un tiempo de 5 minutos.

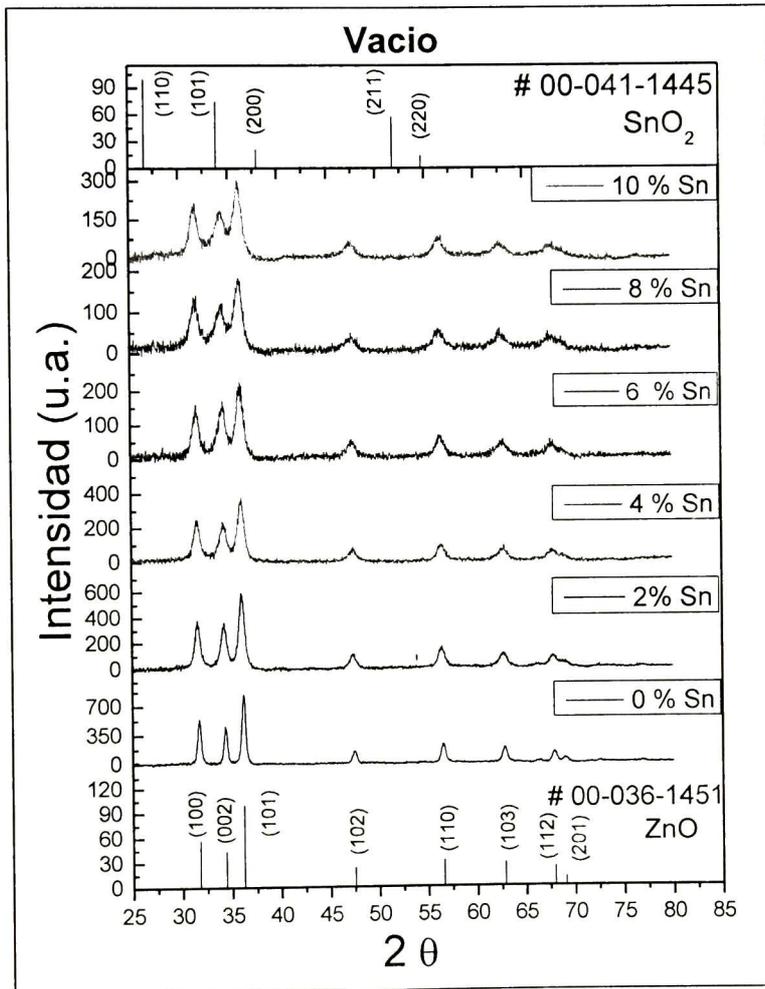


Ilustración 25. Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de ZnO:Sn con un segundo tratamiento térmico en vacío. Se incluyen las cartas cristalográficas de polvos del ZnO y del SnO<sub>2</sub>.

Se observa el mismo comportamiento que el obtenido en las películas con tratamiento térmico en forming gas. De igual manera no existe una incorporación del Sn en las películas.

Es importante señalar que el objetivo del segundo tratamiento térmico en atmósfera controlada es la de incrementar la conductividad eléctrica mediante la pasivación de defectos en las fronteras de grano, y este tratamiento no modifica las propiedades estructurales, como la orientación del material, fase o tamaño de grano. Por esta razón no se presentan los difractogramas para las películas de ZnO:Sn sinterizadas solo en aire.

### ***6.1.2. Tamaño de Grano***

A partir de los difractogramas de las películas de ZnO:Sn se calcularon los tamaños de grano cristalino utilizando la ecuación de Scherrer. Para calcular el tamaño de grano es necesario conocer el ancho medio a la altura media de los picos principales, en este caso para las orientaciones (100), (002) y (101). Este valor fue obtenido con el programa Peak Fit, que realiza una serie de deconvoluciones de los picos principales y mediante ajustes de Gaussianas se obtiene su ancho medio a su altura media.

En la Ilustración 26 se presenta la deconvolución gaussiana de los picos de difracción correspondientes a los planos (100), (002) y (101) respectivamente para la concentración del 2% At. de Sn con tratamiento térmico en forming gas.

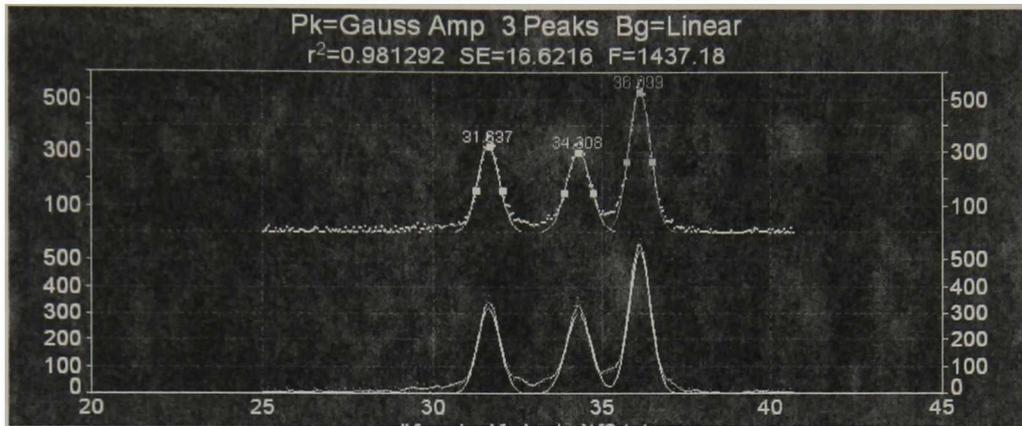


Ilustración 26. Deconvolución gaussiana de los picos de difracción correspondientes a los planos (100), (002) y (101)

En la Tabla 9 se muestran los valores de los anchos medios para las diferentes concentraciones de Sn, así como para las distintas orientaciones.

Tabla 9. Valores de los anchos medios de los picos principales de las películas de ZnO:Sn.

Orientación	% de Sn	Ancho Medio	
		Forming Gas	vacio
[100]	0	0.4702747	0.508138
[002]	0	0.4501083	0.4654651
[101]	0	0.4862443	0.5430605
[100]	2	0.7371126	0.7083847
[002]	2	0.8173422	0.7550052
[101]	2	0.7581554	0.7127727
[100]	4	0.870053	0.7429509
[002]	4	1.0711509	0.9272101
[101]	4	0.8545783	0.7954149
[100]	6	0.8967663	0.8981575
[002]	6	1.0442326	0.8646788
[101]	6	0.9317065	0.9389967
[100]	8	1.1082359	0.932349
[002]	8	1.3371969	1.1008903
[101]	8	0.9836396	0.9264638
[100]	10	1.0608929	1.1336278
[002]	10	1.4893814	1.5208851
[101]	10	0.9896676	1.0759736

A continuación en la Ilustración 27 se presentan los tamaños de grano obtenidos para las películas de ZnO:Sn en función del contenido de Sn, para los tratamientos térmicos en Forming Gas y en Vacío, así como para sus tres orientaciones principales.

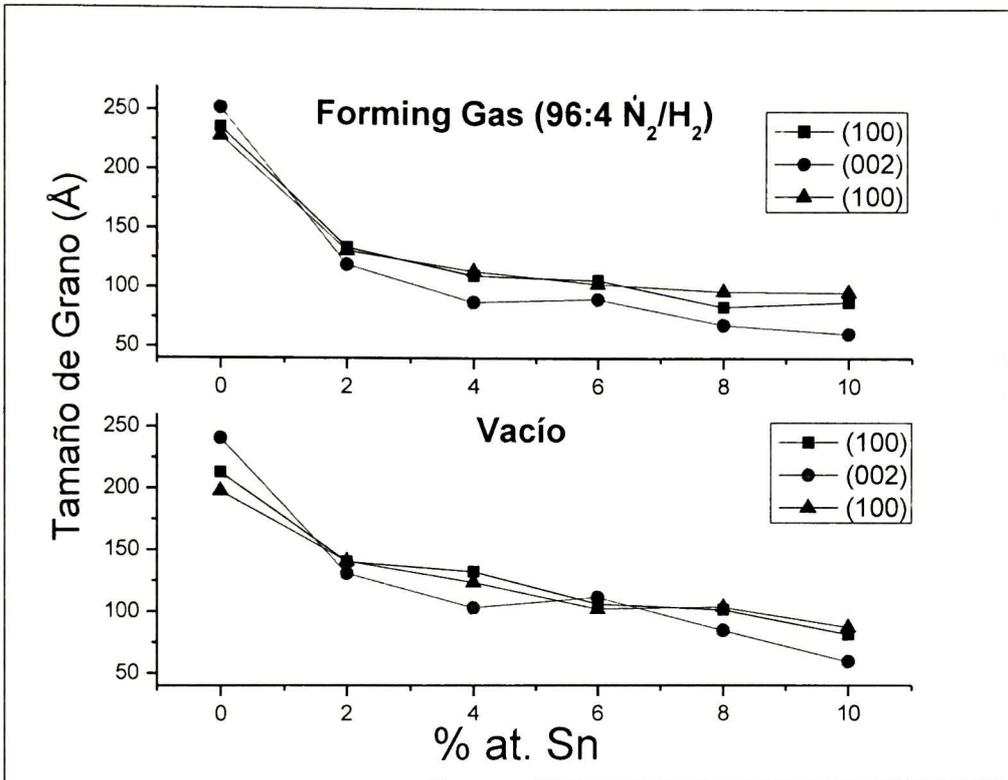


Ilustración 27 Tamaños de grano cristalino calculados para las películas delgadas de ZnO:Sn

Se observa como el tamaño de grano disminuye conforme se aumenta la concentración de Sn para las películas con tratamiento térmico en Forming Gas y en vacío. Este tiene el mismo comportamiento en las tres orientaciones estudiadas. La disminución del tamaño de grano cristalino con el incremento en el contenido del impurificante ha sido observado cuando los óxidos se impurifican.<sup>[1,6]</sup>

El valor mínimo del tamaño de grano obtenido fue de 60.73 Å para las películas con tratamiento térmico en Forming Gas y de 59.36 Å para las películas tratadas en vacío, ambos valores fueron obtenidos en la dirección del plano (002).

### 6.1.3. Deformación.

Utilizando el método de Williamson-Hall<sup>[30]</sup> se calculó la deformación de la red en las películas de ZnO:Sn en función del contenido de estaño.

Para calcular la deformación de la red partimos de la siguiente relación:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

en donde D es el tamaño de grano cristalino promedio,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $\beta = (B - b)$  donde B es la intensidad en radianes del ancho medio a la altura media y b es en ancho medio instrumental (0.12 rad) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Puesto que la relación anterior es de la forma de una ecuación lineal  $Y = mX + b$ , podemos graficar  $\cos \theta$  en función de  $\sin \theta$ . Donde, al realizar un ajuste lineal, la intersección con el eje de las abscisas es el inverso del tamaño de grano y la pendiente de la línea recta es el valor de la deformación.

En la Ilustración 28 se muestran los resultados obtenidos de la deformación de las películas de ZnO:Sn para los tratamientos térmicos en Forming Gas y en vacío.

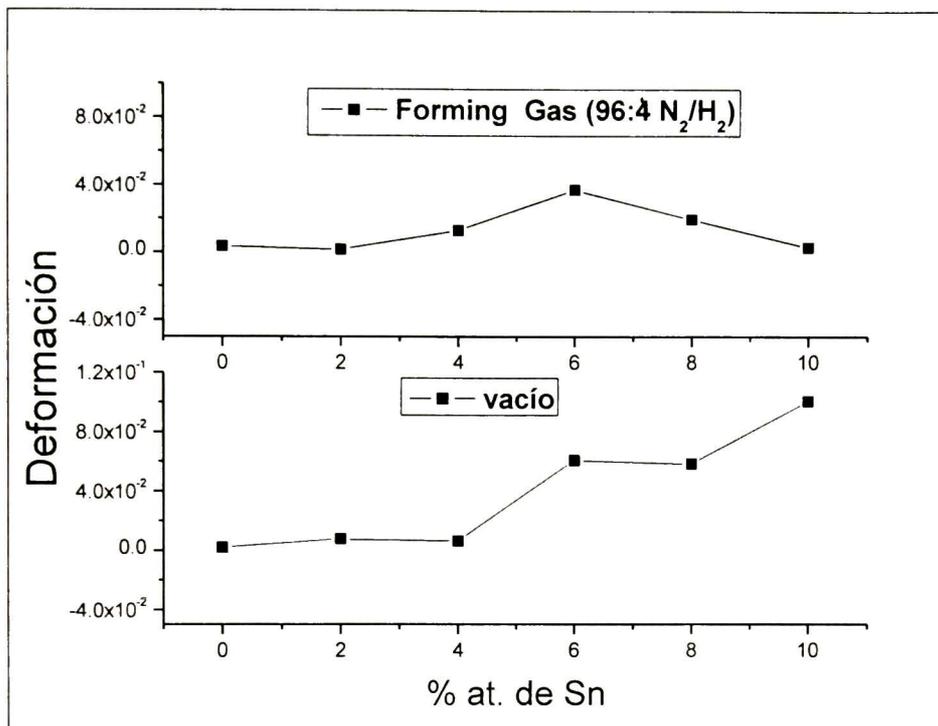


Ilustración 28. Cálculo de deformación (strain) para las películas delgadas de ZnO:Sn con tratamientos térmicos en forming gas y en vacío.

En la Ilustración 28 se observa que para las películas con tratamiento térmico en Forming Gas la deformación aumenta muy poco aunque tiene un comportamiento casi constante. Para las películas que fueron tratadas en Vacío no existe un cambio en la deformación hasta llegar a una concentración del Sn del 6 % at., ya que a partir de esta concentración y hasta la del 10 % at. de Sn, el valor de la deformación se incrementa. Esto puede ser debido a que el tratamiento en vacío provoca vacancias de oxígeno, que están deformando la red.

## 6.2. Caracterización Óptica.

Se realizaron mediciones de espectroscopía en la región UV-Vis para las películas de ZnO:Sn. Se obtuvieron los espectros de transmisión y de absorción, a partir de éstos se calcularon diferentes parámetros tales como el espesor de la película, índice de refracción y ancho de banda de energía prohibida del material.

### 6.2.1. Transmisión

Espectros de transmisión fueron obtenidos para las películas de ZnO:Sn con diferentes concentraciones de estaño con un segundo tratamiento en Forming Gas.

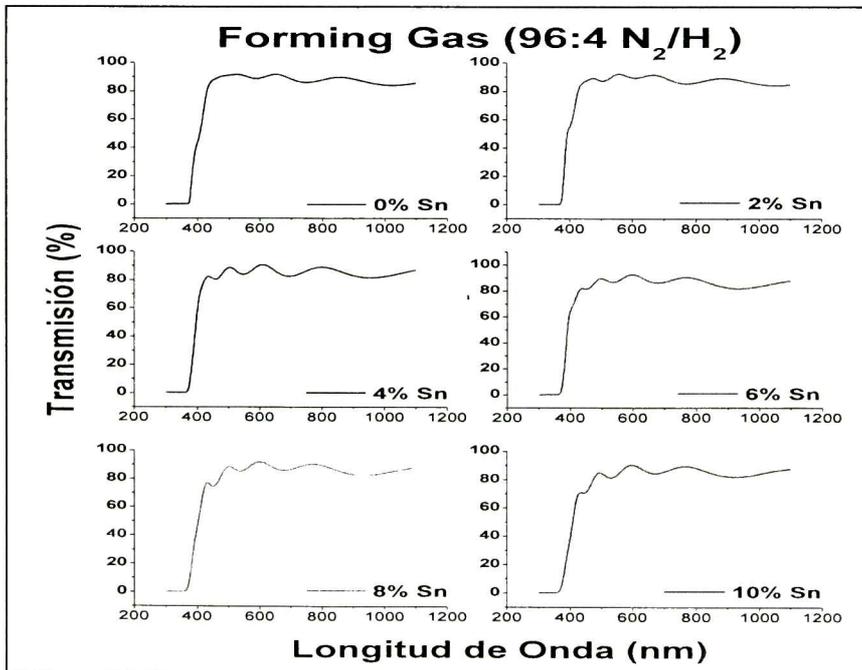


Ilustración 29. Espectros de transmisión de las películas delgadas de ZnO:Sn con tratamiento térmico en forming gas.

En la Ilustración 29 se observa que para todas las concentraciones de Sn el borde de absorción es abrupto, lo que corresponde a un material de banda de energía prohibida directo. Además se tiene que el porcentaje de transmisión se encuentra entre el 80 y el 90 % para longitudes de onda mayores a 450 nm, lo que nos indica que las películas son altamente transparentes.

Para las películas con tratamiento térmico en Vacío se obtuvieron los siguientes espectros.

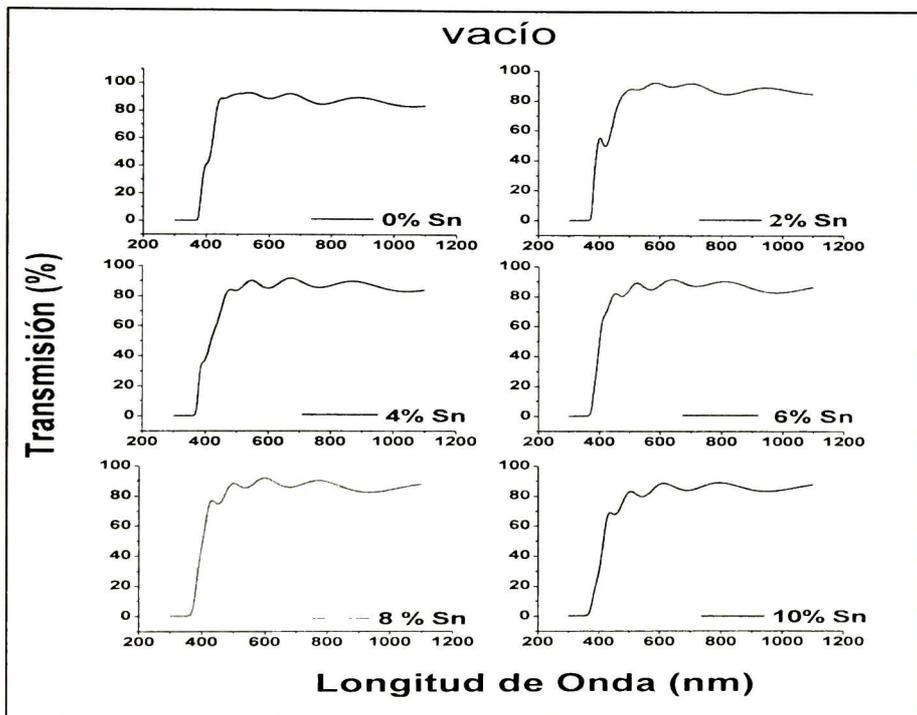


Ilustración 30. Espectros de transmisión de las películas delgadas de ZnO:Sn con tratamiento térmico en vacío.

Se observa nuevamente en la Ilustración 30 como el porcentaje de transmisión es muy alto con valores entre el 80 y el 90 % y las películas presentan el mismo comportamiento que las tratadas en Forming Gas.

### **6.2.2. Cálculo de espesores.**

A partir de los espectros de transmisión se calcularon los espesores de las películas delgadas de ZnO:Sn utilizando el método mencionado en el capítulo 4.

En la Tabla 10 se presentan los espesores calculados para las películas de ZnO:Sn con tratamientos térmicos en Forming Gas y en vacío.

Tabla 10. Espesores obtenidos de las películas delgadas de ZnO:Sn mediante las técnicas de Perfilometría y UV-Vis.

Concentración	Espesor (Å) por Perfilometría		Espesor (Å) por UV-Vis	
	Forming Gas	vacío	Forming Gas	vacío
0	8168 ± 445.18	7902.2 ± 343.73	8483.91 ± 560.79	8891.01 ± 626.26
2	8000 ± 174.15	8531.4 ± 257.91	7369.93 ± 436.42	8035.76 ± 694.73
4	7460.6 ± 184.05	7481.8 ± 369.59	7002.38 ± 52.25	7523.32 ± 69.92
6	7620 ± 111.18	6272.8 ± 615.16	7658.59 ± 291.60	8182.33 ± 356.66
8	6447.8 ± 397.61	7372 ± 475.34	7175.36 ± 538.93	7982.65 ± 693.85
10	6535.2 ± 320.04	6729.8 ± 280.77	6922.85 ± 482.69	6881.94 ± 635.37

Se observa que hay una disminución en el espesor al aumentar el contenido de Sn en las películas, esto es debido a que la solución precursora de SnO<sub>2</sub> está más diluida que la solución de ZnO. El comportamiento del espesor calculado mediante la técnica de UV-Vis es muy similar al obtenido mediante perfilometría, ambos espesores se encuentran en el mismo orden de magnitud.

### ***6.2.3. Ancho de Banda Prohibida.***

Utilizando el modelo de bandas parabólicas se obtuvieron los valores del ancho de banda prohibida de las películas de ZnO:Sn. A partir de los espectros de absorbancia y del espesor de las películas se calculó el coeficiente de absorción  $\alpha$ . Posteriormente se graficó  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía de los fotones  $h\nu$  y se realizó un ajuste lineal en la región donde inicia la absorción. El valor de la intersección con el eje de la energía (cuando  $(\alpha h\nu)^2=0$ ) es el valor correspondiente al ancho de banda prohibida del material.

En la Ilustración 31 se muestran los valores del ancho de banda prohibida de las películas con respecto a la concentración de estaño para los tratamientos térmicos en Forming Gas.

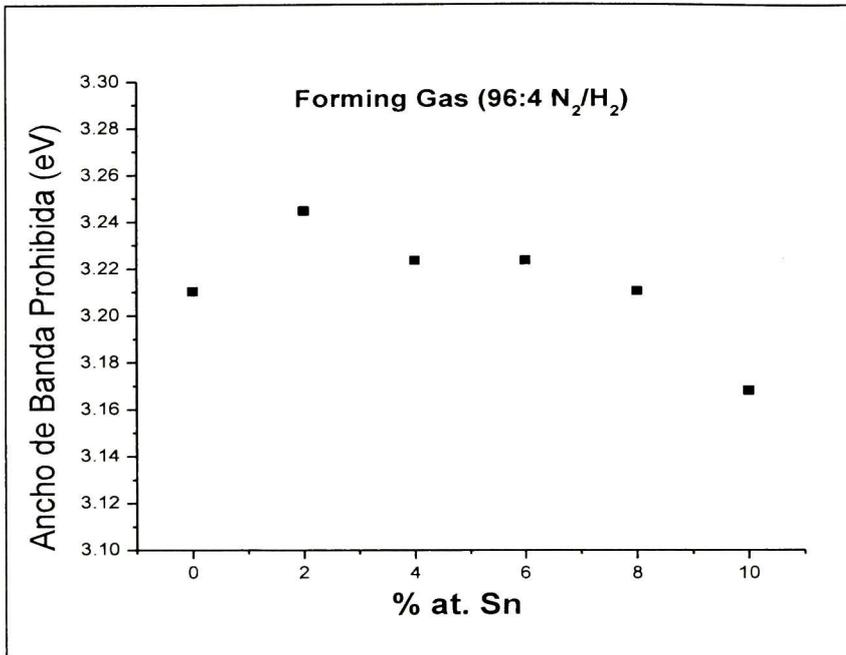


Ilustración 31. Valores de ancho de banda prohibida de las películas delgadas de ZnO:Sn con un segundo tratamiento térmico en forming gas.

Se observa que el valor del ancho de banda de energía prohibida no presenta fuertes cambios y se tiene un valor promedio de  $\sim 3.2$  eV para los contenidos de estaño menores o iguales al 8 %. Para la concentración del 10 % de Sn, se tiene un menor valor de energía lo cual pudiera estar relacionado con la presencia de defectos.

En la Ilustración 32 se presentan los anchos de banda prohibidos para las películas con tratamientos térmicos en vacío.

El comportamiento de la energía de banda prohibida con el contenido de estaño es muy similar al obtenido en las películas con tratamiento en vacío.

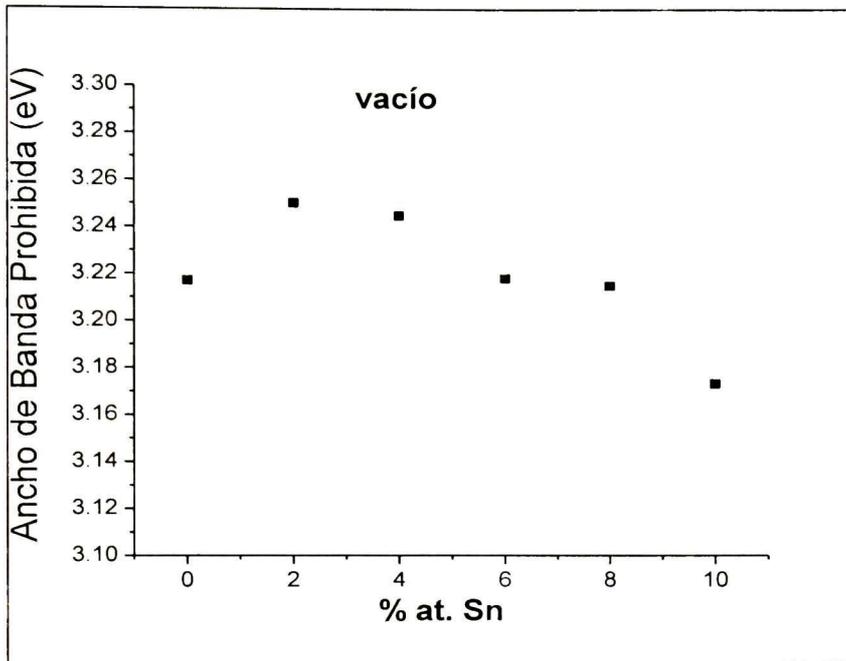


Ilustración 32. Valores de ancho de banda prohibida de las películas delgadas de ZnO:Sn con un segundo tratamiento térmico en vacío.

### 6.3. Caracterización Eléctrica

La caracterización eléctrica se llevó a cabo por el método de 4 puntas para obtener la resistividad del material.

A continuación se presentan los valores de resistividad obtenidos para las películas de ZnO:Sn en función del contenido de estaño, para las películas con tratamiento térmico posterior en forming gas y vacío, Ilustración 33.

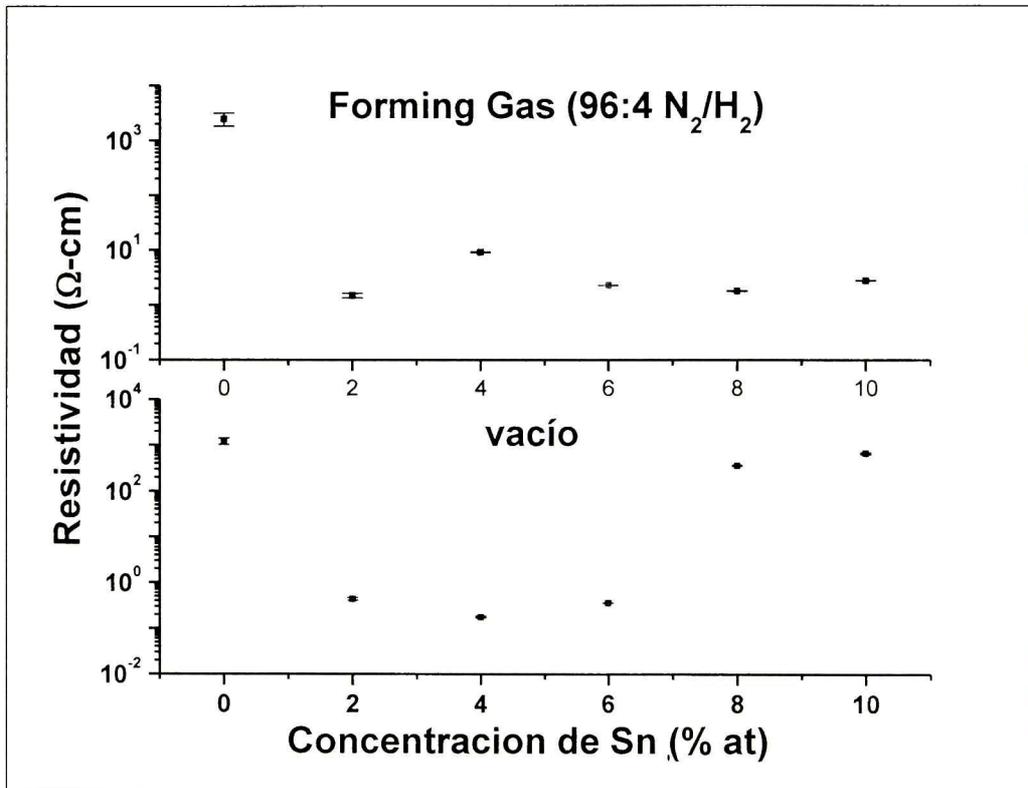


Ilustración 33. Valores de resistividad de las películas de ZnO:Sn con segundo tratamiento en atmósfera controlada.

De la Ilustración 33 podemos ver que el estaño tiene un papel muy importante en la disminución de la resistividad de la películas, una disminución de aproximadamente cuatro órdenes de magnitud es posible de alcanzar al impurificar las películas de ZnO con estaño.

La atmósfera de tratamiento térmico posterior es también importante. En este estudio el tratamiento posterior en vacío da lugar a valores de resistividad menores. Es sabido que el tratamiento en vacío incrementa la concentración de vacancias de oxígeno en el material, y dado el carácter donador de este defecto, la resistividad del material tiende a disminuir. Respecto al tratamiento en forming gas es posible que el hidrógeno este pasivando enlaces situados en las fronteras de los granos cristalinos del material, dando lugar a una reducción en la barrera de potencial entre los granos.

En las películas con tratamiento posterior en forming gas, la resistividad disminuye al impurificar al 2 % at. Para contenidos de estaño mayores al 2 % at., no se presentan cambios importantes en la resistividad, posiblemente debido a que el estaño ya no esté sustituyendo a átomos de Zn y prefería formar agregados. Sin embargo estos agregados han de estar en muy baja concentración por lo que no actúan como centros dispersivos en la movilidad de los portadores, y no provocan que la resistividad se incremente.

En las películas con tratamiento en vacío, el comportamiento de la resistividad en función del contenido de estaño es similar que en las películas tratadas en forming gas, hasta un contenido de estaño del 6 % at. Para contenidos de estaño mayores al 6 % at. la resistividad aumenta, debido posiblemente a la formación de defectos asociados a la presencia de estaño y el tratamiento en vacío. Esto también se observa en la Ilustración 28, donde la red presenta una mayor deformación a partir del 6 % at. de Sn.

El valor mínimo de resistividad es obtenido para las películas de ZnO:Sn con tratamiento térmico posterior en vacío. Un valor mínimo de resistividad de  $\sim 1.76 \cdot 10^{-1} \Omega\text{-cm}$  es obtenido para las películas con contenido de estaño del 4 % at. Estos valores están dentro del valor mínimo reportado en la literatura para

películas de ZnO:Sn depositadas por la técnica de Sol-Gel<sup>[8]</sup> y dentro del rango obtenido por la técnica de ablación láser<sup>[33]</sup>. Respecto a lo publicado en películas de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, las películas reportadas en este trabajo presentan una resistividad de un orden de magnitud por encima del valor mínimo obtenido por E. Çetinörgü<sup>[10]</sup>

## Capítulo 7

### Conclusiones

En esta sección se muestran las conclusiones obtenidas a partir del análisis de datos realizado en el capítulo anterior.

## 7.1. Conclusiones

- ✓ Se obtuvieron soluciones precursoras de la mezcla de ZnO y SnO<sub>2</sub> las cuales son transparentes y libres de precipitados.
- ✓ Películas de ZnO:Sn transparentes y uniformes fueron obtenidas por el método de inmersión remoción.
- ✓ Patrones de difracción muestran la presencia del ZnO con fase hexagonal, con un corrimiento y ensanchamiento de los picos de difracción cuando se incrementó la concentración de Sn.
- ✓ En los patrones de difracción no se observan compuestos de estaño ó estaño metálico.
- ✓ El tamaño de grano decrece de 24 a 6 nm conforme se aumenta el contenido de estaño.
- ✓ Las películas presentaron alta transmisión mayor al 85 % para longitudes de onda mayores a 450 nm.
- ✓ El valor del ancho de banda de energía prohibida prácticamente permanece constante, con un valor de 3.2 eV.
- ✓ Existe una dependencia de la resistividad de las películas en función del porcentaje atómico de estaño en la solución.
- ✓ La mínima resistividad obtenida de  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  se logró para las películas con un porcentaje de Sn de 4% at. y tratadas en Vacío.
- ✓ Los tratamientos térmicos posteriores no modifican las propiedades ópticas y estructurales de las películas, éstos solo tiene un efecto importante en la resistividad de las mismas.
- ✓ Por las propiedades ópticas y eléctricas, estas películas pueden ser utilizadas como ventanas ópticas en celdas solares.

## Capítulo 8

### Referencias

Aquí presentamos la investigación bibliográfica realizada para la realización de esta tesis.

## 8.1. Referencias.

- [1] D. C. Altamirano-Juárez, G. Torres Delgado, S. Jiménez-Sandoval, O. Jiménez-Sandoval, R. Castanedo-Pérez, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 (2004) 35-43.
- [2] D. C. Altamirano Juárez, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, A. Maldonado Álvarez, J. Márquez Marín, y G. Torres Delgado. *Modern Physics Letters B*, Vol. 15, No 17, 18 y 19; pp. 730, August 20, 2001.
- [3] M. A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, J. Márquez Marín, O. Zelaya Angel. Influence of the annealing temperature on the properties of undoped indium oxide thin Films obtained by the sol gel method. *Thin Solid Films* (2008).
- [4] D. M. Carballada Galicia, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, G. Torres Delgado y C. I. Zuñiga Romero. *Thin Solid Films* 371 (2000) 105-108.
- [5] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, S. Jiménez-Sandoval, O. Jiménez Sandoval, C. I. Zuñiga Romero, J. Márquez Marín y O. Zelaya Angel. *Thin Solid Films* 493 (2005) 83-87.
- [6] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, O. Zelaya Angel y C. I. Zuñiga Romero. *Thin Solid Films* 515 (2007) 5381-5385.
- [7] M. A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado y O. Zelaya Angel. Optical, electrical and structural properties of indium doped cadmium oxide films obtained by the sol gel technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2008).
- [8] Jin-Hong Lee y Byung-Ok Park. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films* 426 (2003) 94-99.
- [9] Chien-Yie Tsay, Hua-Chi Cheng, Yen-Ting Tung, Wei-Hsing Tuan y Chung-Kwei Lin. Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032-1036.

- [10] E. Çetinörgü, S. Goldsmith y R. L. Boxman. The effect of post-deposition annealing on the optical properties of filtered vacuum arc deposited ZnO-SnO<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 256206 (10pp).
- [11] V. Bilgin, S. Kose, F. Atay y I. Akyuz. The effect of Sn concentration on some physical properties of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Materials Science* 40 (2005) 1909-1915.
- [12] T.J. Coutts, T.O. Mason, J.D. Perkins, D.S. Ginley, .195th Meeting of the Electrochemical Society, Seattle, Washington, 1999.
- [13] R.G. Gordon, *MRS Bulletin*, 2000.
- [14] T. Minami, *Semiconductors Science Technology* 20/4 (2005) S35
- [15] C. Jagadish y S. J. Pearton. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*. Ed. Elsevier (2006).
- [16] <http://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol20num2/articulos/microsensores/index.html>
- [17] [http://en.wikipedia.org/wiki/Low\\_emissivity\\_film#Primary\\_properties](http://en.wikipedia.org/wiki/Low_emissivity_film#Primary_properties)
- [18] A. Montenegro, J. Rodriguez. *Revista Ingenieria E Investigación Vol. 29 No. 1, Abril 2009 (47-52.)*
- [19] H.L. Hartnagel, D.A. L., A.K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Trasparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia.
- [20] <http://en.wikipedia.org/wiki/Touchscreen>
- [21] [http://es.wikipedia.org/wiki/Vidrio\\_electrocr%C3%B3mico](http://es.wikipedia.org/wiki/Vidrio_electrocr%C3%B3mico)
- [22] C. Jeffrey y G.W. Scherer. *Sol-Gel Science, The physics and chemistry of Sol-Gel processing*. Ed. Academic Press.
- [23] B.D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley.

- [24] H.H. Perkampus UV-VIS Spectroscopy and Its Applications. Published January 15th 1992 by Springer.
- [25] Mitsubishi Chemical Corporation. Instruction manual for low resistivity meter "Loresta-GP" MCP-T600
- [26] M. A. Flores Mendoza. Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenidas por la técnica sol-gel. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Santiago de Queretaro, Qro., Mexico: CINVESTAV, 2006.
- [27] D.Y. Torres Martinez, "Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  obtenidas por la técnica Sol-Gel", Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Querétaro (2009).
- [28] Notas de la materia "Propiedades y caracterización de materiales" Mayo-Agosto 09
- [29] M.W. Sayers, S.M. Karamihas. The Little Book of Profiling. University of Michigan
- [30] Williamson G. K., and Hall W.H., X-Ray line broadening from fided aluminum and wolfram. Acta Metallurg. 1953,1,22-31
- [31] N. Ashkenov, B. M. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wanger, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar. J. Appl. Phys. 93 (2003) 126.
- [32] H. Yoshikawa, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6237.
- [33] S. Venkataraj, S. Hishita, Y. Adachi, I. Sakaguchi, K. Matsumoto, N. Saito, H. Haneda y N. Ohashi. Structure and Electric Properties in Tin-Doped Zinc Oxide Films Synthesized by Pulsed Laser Deposition. Journal of the Electrochemical Society, 156(6) H424-H429 (2009)

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. JAVIER ALEJANDRO BERUMEN TORRES TITULADA: *“Obtención y estudio de películas de ZnO:Sn obtenidas por Sol-Gel”*, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECISÉIS DÍAS DEL MES DE DICIEMBRE DEL DOS MIL DÍEZ.



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DR. GERARDO TORRES DELGADO



DR. SERGIO JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. JOSÉ SANTOS CRUZ



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0010043