

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ciencias

Sección de Post-Grado y Segunda Especialización  
Profesional



Tesis Para Optar el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS  
Mención: Física

FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE  
 $ZnO$  y  $ZnO:In$  CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL y ELÉCTRICA

Presentado por

FRANCISCO PARAGUAY DELGADO

Lima - Perú

1997

# Índice

Resumen	iv
Prefacio	v
Agradecimientos	vi
Índice	vii
Capitulo I. Introducción	001
1.1. Películas Delgadas: visión Global	001
1.1.1. Formas de obtención y su importancia	001
1.2. Aplicaciones del <b>ZnO</b> y <b>ZnO:X</b>	003
1.2.1. Conductores transparentes	003
1.2.2. Superficie selectiva	004
1.2.3. Sensores de gas	004
1.2.4. Material <b>piezoeléctrico</b>	005
1.2.5. <b>Varistor</b>	006
1.2.6. Pantalla Fluorescente	007
1.2.7. <b>Fotoconductor</b>	007
1.3. Objetivos y motivos del presente trabajo	008
Capitulo II. Técnicas Experimentales de Fabricación y Caracterización	009
2.1. Técnica del Rociado <b>Pirólítico</b>	009
2.2. Descripción de las técnicas y equipos utilizados en la Caracterización	012
2.2.1. <b>Difracción</b> de rayos-X	012
2.2.2. Espectroscopia de Electrones <b>Auger</b>	013
2.2.3. Espectroscopia <b>Rutherford</b> de iones <b>Retrodispersados</b> (RBS)	015
2.2.4. <b>Microscopia</b> de fuerza atómica	017
2.2.5. <b>Microscopia</b> electrónica	018
2.2.5.1. <b>Microscopia</b> electrónica de barrido	019
2.2.5.2. <b>Microscopia</b> electrónica de transmisión	021
2.2.5.3. <b>Microscopia</b> electrónica de alta resolución	024
2.2.6. Medición de las Propiedades Eléctricas	027

Capitulo III. Resultados Experimentales	031
3.1. Condiciones de fabricación	032
3.1.1. Reacción Química (RQ)	034
3.1.2. Crecimiento de las Películas	034
3.2. Caracterización Estructural, Morfológico y Composición de las películas de <b>ZnO</b>	036
3.2.1. Composición	036
3.2.2. Morfología	038
3.2.3. Estructura	044
3.3. Caracterización de las películas de <b>ZnO dopadas</b> con Indio	056
3.3.1. Parámetros de Obtención de las Películas	056
3.3.2. Crecimiento de las películas	057
3.3.3. Composición	061
3.3.4. Morfología	068
3.3.5. Estructura	077
3.3.6. Conductividad	104
3.3.7. <b>Transmitancia Optica</b> de las películas <b>dopadas</b>	107
Capitulo IV. Análisis y discusión de los resultados experimentales	109
4.1. <b>Influencia</b> de los parámetros termodinámicos en el crecimiento	109
4.2. Composición, Morfología y <b>Microestructura</b> de las <b>películas</b> obtenidas	114
4.3. Propiedades Eléctricas de <b>ZnO</b> y <b>ZnO:In</b>	117
Capitulo 5. Conclusiones Aportes y Sugerencias para trabajos futuros	120
5.1. Conclusiones y aportes	120
5.2. Sugerencias para trabajos futuros	122
Apéndice	123
Referencias	137

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. PELÍCULAS DELGADAS: VISIÓN GLOBAL

En este capítulo daré una visión general acerca de la tecnología de las películas delgadas. Se mencionara algunas técnicas importantes de fabricación del óxido de zinc **dopados** con diferentes elementos, su importancia y algunas aplicaciones. Finalmente explicaré las causas que motivaron la realización de este trabajo de tesis, así como los objetivos del mismo.

#### 1.1.1. FORMAS DE OBTENCIÓN Y SU IMPORTANCIA

Actualmente existe un gran interés por fabricar en forma de película delgada diferentes tipos de materiales debido a las múltiples ventajas tecnológicas que ella ofrece. Mediante la tecnología de películas es posible obtener materiales con características morfológicas, estructurales y de composición que no serían posible obtenerlos en forma natural, permitiendo satisfacer múltiples demandas tecnológicas. El desarrollo espectacular de la tecnología moderna en los campos de la microelectrónica, óptica, **electroquímica**, superconductividad, etc. está íntimamente relacionado con el desarrollo de la tecnología de las **películas** delgadas

La investigación en **películas** delgadas **dieléctricas** se inicia en la década de los años cuarenta (1). Desde ese entonces se han desarrollado variadas técnicas de fabricación y caracterización, así como la formulación de modelos teóricos, a fin de que permitan entender las características **físicas** y químicas del material obtenido.

Las películas delgadas son empleadas en un vasto número de aplicaciones tales como:

- Superficies selectivas.
- Como elementos p ó n de celdas **fotovoltaicas**.
- Sensores de gas.
- Electrodos para sistemas **foto-electroquímicas**
- Micro-electrónica.
- Espejos para láser.
- Superconductores.
- Transductores**
- Materiales **piezoeléctricos**
- Aislantes cerámicos
- Varistores**
- Pantallas fluorescentes (activado por electrones)
- Guías de onda
- Luminiscencia, etc.

Existen muchas técnicas para la fabricación de **películas delgadas**, cuya elección depende de los objetivos científicos y tecnológicos en la producción de un material específico. Los ampliamente utilizados tanto en el laboratorio, a nivel de investigación, como en la producción a gran escala industrial, son las técnicas **electroquímicas**, procesos sol-gel, **electrodeposición**, **sputtering**, evaporación química (CVD), electrón **beam**, rociado **pirolítico**, estimulado por láser (**laser ablation**), etc. para los cuales se pueden ver las siguientes **bibliografías** (2, 3, 4,).

En el presente trabajo se emplea la técnica del rociado **pirolítico** (TRP) que en general puede ser considerada como un caso particular de la técnica de evaporación química (CVD), ya que en ambos casos la interacción entre los materiales **reactantes** y el sustrato se llevan a cabo en fase heterogénea: vapor-sólido (5,6). En esta técnica se pulveriza una solución acuosa u alcohólica que contiene las sales solubles, donde se encuentran los átomos del material que se va a fabricar. La solución en forma de aerosol es transportada hacia el sustrato caliente, el cual suministrará la energía térmica necesaria para que se produzca la descomposición del aerosol y la posterior **recombinación** para la formación de la **película**. Esta técnica es particularmente útil para la producción de óxidos. Más detalles de esta técnica se encuentra en (2) y específicamente las variables para este trabajo se discutirá en el capítulo II.

La elección de la técnica adecuada de fabricación depende de muchos factores, entre ellos podemos considerar los siguientes:

- Adherencia del material en el tipo de sustrato
- Velocidad de crecimiento
- Pureza del material a ser depositado
- Uniformidad requerida de la **película** sobre un sustrato determinado.
- Limitaciones impuestas por el sustrato (a menudo soporta una temperatura determinada)
- Reactivos** a usar
- Costos y disponibilidad de los materiales.

En el presente trabajo las razones fundamentales para utilizar la TRP en la obtención de las películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc dopado con indio (ZnO:In) fueron las siguientes:

Se tenía la infraestructura básica de la técnica, diseñado para la obtención del óxido de zinc y estaño (7,8)

Factibilidad de obtener ZnO:In por esta técnica de acuerdo a trabajos previos en la literatura (9-10)

Técnica de bajo costo.

Posibles aplicaciones inmediatas del material

Más detalles de la técnica del rociado pirolítico diseñado para obtener películas de ZnO:In se ofrecerá en el capítulo II.

## 1.2. APLICACIONES DEL ZnO y ZnO:X

Las películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc dopado (ZnO:X) han despertado gran interés por la posibilidad de poder ser empleados en diferentes aplicaciones tales como conductores transparentes, superficies selectivas, sensores de gas, material piezoeléctrico, varistores, pantallas fluorescentes y electrodo fotoconductor:

### 1.2.1. CONDUCTORES TRANSPARENTES

El ZnO en forma de película delgada tiene muchas ventajas frente a los materiales más comúnmente utilizados como conductores transparentes tales como el óxido de cadmio (CdO), el óxido de estaño (TO) y el óxido de indio (ITO) o la combinación de estos (11). Por ejemplo, en la fabricación de celdas solares de a-Si:H (silicio amorfo hidrogenado), cuando se usa como electrodo transparente el óxido de indio, o el óxido de estaño dopado con flúor pueden degradarse en el momento de la fabricación de la celda; en efecto estos óxidos al exponerse a un plasma de hidrógeno, necesario para la fabricación del a-Si:H, reducen a los óxidos metálicos, provocando la disminución de la eficiencia de la celda solar; este proceso de degradación del óxido ocurre a bajas temperaturas. El óxido de zinc es un material más estable que los óxidos de In y Sn ante la presencia del plasma de hidrógeno; por otro lado el óxido de zinc es realmente de menor costo y un material no tóxico en la obtención. Si se logra obtener ZnO ó ZnO:In con alta conductividad y alta transmitancia óptica puede ser una buena alternativa para ser usado como electrodo transparente de bajo costo.

En nuestro laboratorio se están investigando intensamente los materiales electrocrómicos, y para estos sistemas es necesario poder contar con un material transparente de alta conductividad para poder usarlo como electrodo (12,13)

### 1.2.2. SUPERFICIE SELECTIVA

El óxido de zinc es un semiconductor tipo n ó p según el tipo de dopante que se emplea. En general se usa como elementos dopantes el: Fe, As, La, Gd, Mo, Ge, Zr, Hf, B, Ni, Co, Al, In, Si, TI y Ga (9, 10, 11, 14, 15); en estas condiciones el ZnO dopado, tiene alta reflectancia al infrarrojo y buena conductividad eléctrica comparable a las películas de ITO y SnO<sub>2</sub>:F

Las propiedades ópticas del ZnO ó ZnO:In quedan determinadas por su gap de energía (E<sub>g</sub>), E<sub>g</sub>=3.4 eV (16). Este valor indica que este material es transparente para el rango visible, extendiéndose hasta el infrarrojo cercano. La transición de interbanda ocurre en el rango ultravioleta. La fig. 1.1-a ilustra el espectro de la irradiancia solar y la respuesta luminosa del ojo humano; en ella se encuentran señaladas los gap de energía de los óxidos de zinc, estaño, indio y cadmio. Los valores de la banda prohibida E<sub>g</sub> para el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO y CdO son respectivamente 3.75 eV, 3.7 eV, 3.4 eV y 2.3 eV. La fig. 1.1-b nos muestra la propiedad selectiva del ZnO:Al a la banda visible (16)

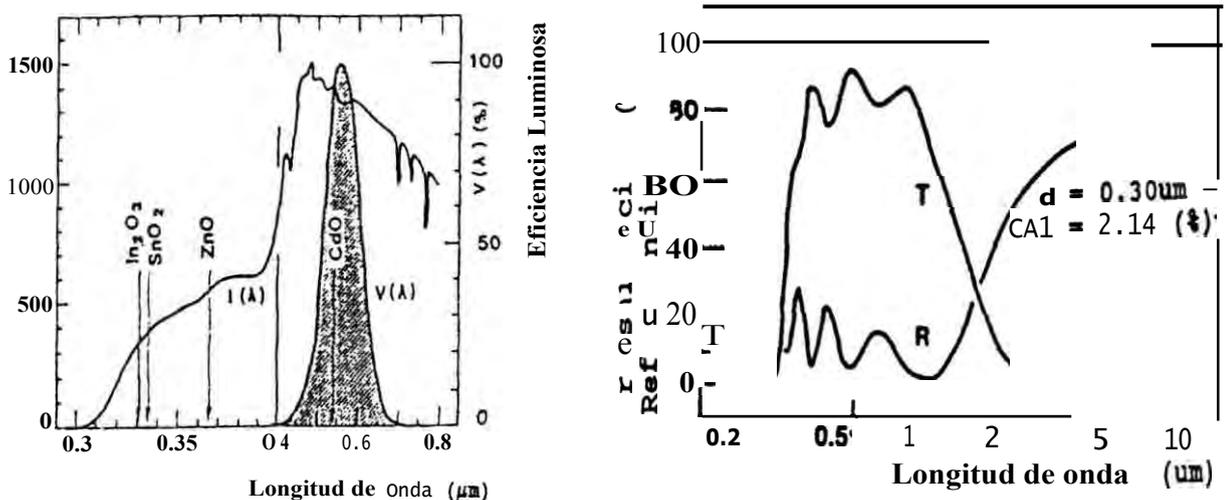


Fig. 1.1-a Espectro de la irradiancia solar y sensibilidad del ojo humano donde se muestra los valores numéricos del gap de Energía (E<sub>g</sub>) de los diferentes óxidos (16)

Fig. 1.1-b Espectro de transmitancia y reflectancia para ZnO:Al obtenida por la técnica del sputtering (2,11,16) a un dopaje de 2.14% y espesor de 0.3 μm, que muestra selectividad espectral (a la luz visible)

### 1.2.3. SENSOR DE GAS

El ZnO y el ZnO:X (X=Al, In, Sn, Ni), (17-19) también poseen propiedades para ser empleados como sensores de gas, con propiedades selectivas a determinados gases, posibilitando el desarrollo de un campo fértil de investigación. Por Ejm. los productos marinos en estado de putrefacción emiten un gas denominado trimetil amina (TMA) y/o dimetil amina (DMA), es posible determinar con buena selectividad estos gases con ZnO:Al, la fig. 1.2 muestra la respuesta a los diferentes gases de la película de ZnO:Al (18).

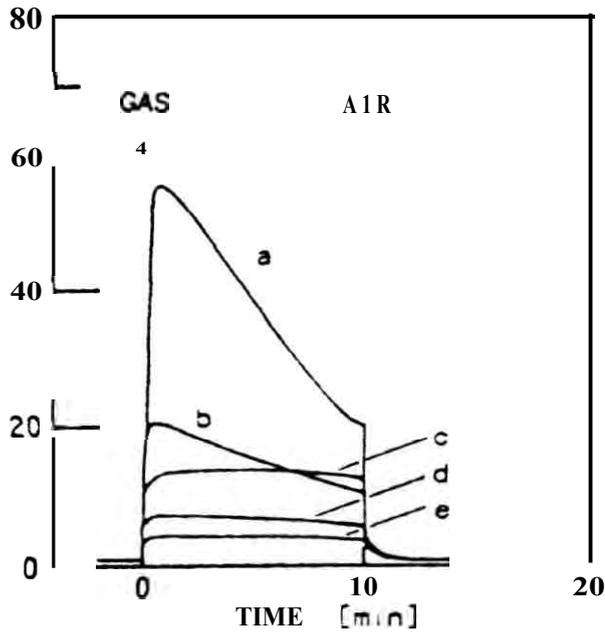


Fig. 2.1 Respuesta a la exposición transitoria a gases 200 ppm de TM-1 (a), DMA (b),  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (c),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (d),  $\text{H}_2$  (e), de una película de ZnO:Al (5% de dopaje en peso) (18).

#### 1.2.4. MATERIAL PIEZOELECTRICO

En los microscopios basados en el rastreo de la superficie es de necesidad emplear las llamadas puntas **sensoras**; estas cada vez tienen que poseer mayor sensibilidad para determinar con mayor resolución la **topografía** superficial de las muestras; actualmente es muy difundido el uso de películas ZnO (20), como material **piezoelectrico** tal como se muestra en la fig. 1.3, las cuales son muy prometedores también para otros tipos de aplicaciones.

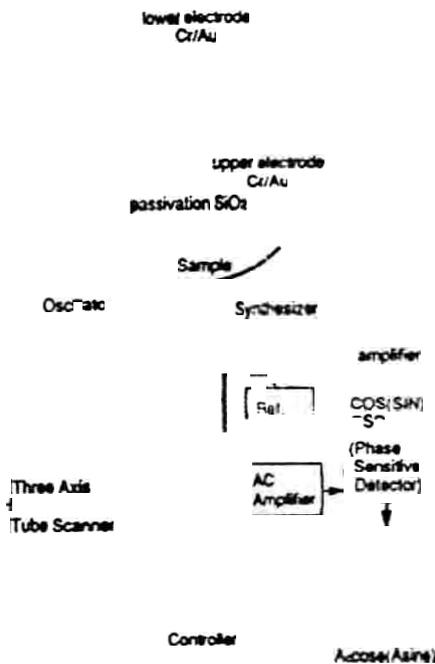


Fig. 1.3 Representación esquemática de un microscopio de fuerza de barrido (SFM) que usa al ZnO como un **material piezoelectrico**, para determinar la **topografía** de la superficie. (20)

### 1.2.5. VARISTOR

Un **varistor** es un semiconductor que tiene un comportamiento no lineal en sus curvas características de voltaje **V** vs. corriente (no **óhmico**) (21); estos son importantes para proteger los circuitos eléctricos de **sobrepotenciales**. Estas propiedades no **óhmicas** se deben a la segregación de aditivos en los bordes de grano y cada capa segregada posee una tensión **disruptiva** característica, formándose un circuito tridimensional serie paralelo. Un **varistor** comercial consiste de un cerámico de estructura **policristalina** basado en **ZnO** que contiene pequeñas cantidades de óxidos metálicos (**Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, y **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**)

En la fig. 1.4-a, se muestra un modelo de **varistor** de **ZnO** con su equivalente eléctrico y en la Fig. 1.4-b se muestra su comportamiento **Voltage-Corriente**. Las zonas esquematizadas en la fig. 1.4-b indicando lo siguiente: en la región I hay fuga de corriente a voltajes bajos; es dependiente de la temperatura; en la región II la corriente es independiente de la temperatura y la conductividad del **varistor** aumenta significativamente; en la región III se refleja la **resistividad** inherente de los bordes de grano del **ZnO** (21).

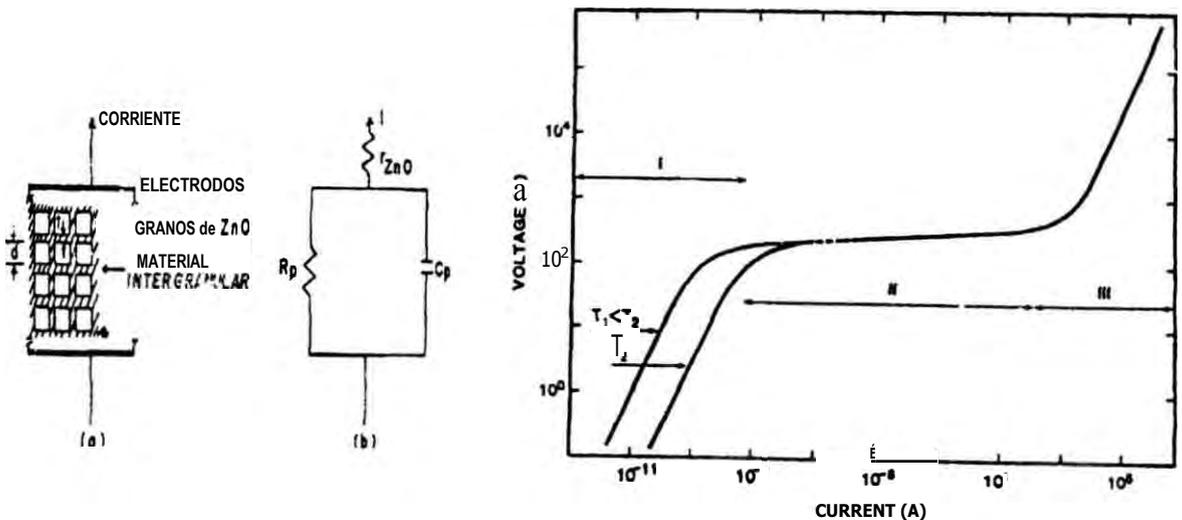


Fig. 1.4 **varistor** (a) Idealizado, donde  $d$  es el tamaño de grano de **ZnO** (b) Circuito equivalente, donde  $R_p$  representa la resistencia de la capa **intergranular**,  $C_p$  la **capacitancia** de la capa **intergranular**,  $I$  corriente  $r$  resistencia del grano,  $t$  espesor de la capa **intergranular** (21) (c) Diagrama de la respuesta no lineal **Voltaje-Corriente** característico de un **varistor** de **ZnO** (21).

### 1.2.6. PANTALLA FLUORESCENTE

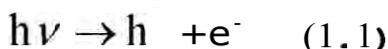
El ZnO en forma de polvo o película gruesa tiene aplicaciones como pantalla fluorescente, por ejemplo en la pantalla de observación de los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) (22), además usando diferentes dopajes se puede realizar corrimientos alrededor de  $\lambda=550$  nm Color verde en donde la sensibilidad del ojo humano se hace máximo. En el cuadro siguiente podemos ver la comparación con los otros materiales usados para este fin.

Fluorecent material	Luminescence L (relative)	Resolution (absolute) [ $\mu$ m ]	(relative)	$L/\delta$ (relative)
ZnS/CdS powder	1	50	1	1
ZnO powder	0.15	25	0.5	0.6
Uranium glass	.003	5	0.1	0.3
ZnS single crystal	0.01-0.1	5	0.1	1-10
CdS single crystal (red luminescence) cooled	0.15	5	0.1	15
(peen lum.)	0.2	7		
ZnS(Mn) evaporated layer (yellow-orange)	0.2	5	0.1	4

Tabla 1.1 Características de una pantalla fluorescente irradiado con electrones acelerados a 60 (22).

### 1.2.7. FOTOCONDUCTOR

Cuando un semiconductor absorbe fotones cuya energía sea mayor que la banda prohibida  $E_g$ , se genera un par electrón y hueco de acuerdo a la ecuación.



De este modo aumenta el número de portadores en un semiconductor; estos portadores generados por la absorción de fotones, disminuye rápidamente cuando se deja de iluminar el material. La respuesta a este fenómeno de una película de ZnO obtenido por la técnica de sol-gel (23) se ve en la fig.1.5. Una de las aplicaciones de este fenómeno es en los sistemas de interruptores que pueden controlarse por iluminación, por ejemplo en el control de la puerta de los ascensores de los edificios.

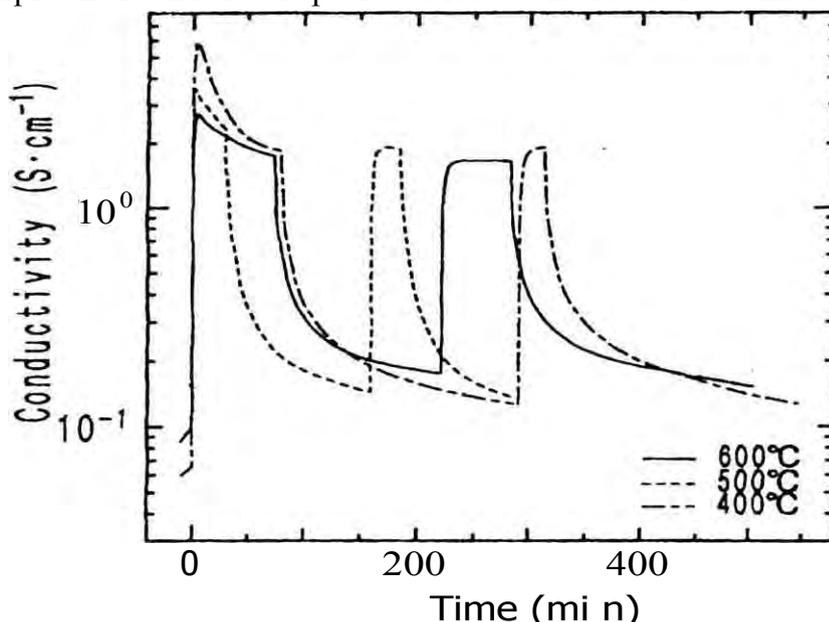


Fig. 1.5. Fotoconductividad del ZnO a diferentes temperaturas

### 1.3. OBJETIVOS y MOTIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

El estudio en los óxidos metálicos está cobrando bastante interés tanto desde el punto de vista académico como **aplicativo**. El óxido de zinc en particular es reconocido como un material interesante dentro de esta categoría por sus propiedades ópticas, **optoelectronicas**, termoeléctricas, eléctricas, **piezoeléctricas**, etc., haciendo de él un material útil para un número grande de aplicaciones que ya fueron mencionados en la sección 1.2.

Esto nos motivó a continuar el presente proyecto, empleando una técnica de bajo costo lograr fabricar y caracterizar el **ZnO** y el **ZnO:In**, a fin de sentar las bases para futuros trabajos más completos dentro de esta línea de investigación. Trabajos previos se realizaron encontrando los parámetros óptimos de deposición del **ZnO** caracterizando las propiedades ópticas y estructurales; todo esto está presentado en la tesis de licenciatura del autor del presente trabajo (7). Como objetivos para esta fase hemos considerado los siguientes:

- Obtención del material con la técnica de Rociado **Pirolítico** optimizando los parámetros relevantes de fabricación, variando parámetros como: **dopaje**, solvente y tipo de **soluto**.
- Determinación de la proporción de **dopaje** por técnicas de espectroscopia **Auger (AES)**, espectroscopia de la dispersión de energía de rayos-X (**EDS**) y espectroscopia de iones **retrodispersados** elásticamente (**RBS**).
- Estudio de la morfología por **Microscopía** electrónica de barrido (**SEM**) y **Microscopía** de Fuerza Atómica (**AFM**).
- Estudio estructural de las **películas** fabricadas por: **difracción** de Rayos-X, Microscopio Electrónico de Transmisión (**TEM**) y Microscopio Electrónico de Ultra alta resolución (**HRTEM**).
- Estudio de las propiedades eléctricas en relación con los parámetros de fabricación, **transmitancia** óptica, morfología, composición y su respectiva **estructura**.

Consideramos como un paso siguiente en el desarrollo de este proyecto, el estudio sistemático de la introducción de **dopantes** en el **ZnO** tales como **Sn**, **Al**, **Fe**, **Cu** y **Ni** a fin de encontrar la influencia de los mismos en las propiedades eléctricas, estructurales, ópticas y estudiar su comportamiento selectivo en el **senso** de gases.



En el caso de la pulverización indirecta hay una selección de las "gotas" pulverizadas, por el tamaño y su velocidad respectiva (6,25). Estos ascienden arrastrados por el flujo del gas portador-pulverizador y sólo llegan las gotas más finas a la superficie del sustrato; las gotas mayores de un cierto diámetro vuelven a la solución matriz por efecto de la gravedad.

El esquema presentado en la fig. 2.2 (7) es el sistema de pulverización indirecta que se empleó para obtener las películas de  $ZnO$  y  $ZnO:In$  en el presente trabajo. Los detalles de este sistema están descritos en las referencias (7, 8, 24).

El equipo consiste básicamente de una cámara de vidrio (a), el cual sirve de colector para el reciclaje de la solución y dentro del cual se encuentra el pulverizador (p); una tobera superior de vidrio (b) por donde ascienden las gotas más finas hasta llegar sobre un sustrato donde se llevara a cabo la reacción **pirolítica**. El conjunto cámara y tobera está acoplado a un sistema móvil (c) con movimiento oscilatorio. La presión y el flujo de gas portador se controló con un **manómetro** (d) y **fluxímetro** (e) respectivamente, estos parámetros se mantuvieron en 310 Kpa. 12 lt/min durante la obtención de las películas. El sustrato se encuentra fijo a una plancha caliente (f), cuya temperatura fue controlada por un sistema "on/of". Todo el sistema **pirolítico** se encuentra dentro de una campana extractora (g) para transportar los gases productos de la reacción **pirolítica**.

Uno de los parámetros importantes a controlar es la temperatura del sustrato ( $T_s$ ); en nuestro caso esta varió de 210°C a 480°C controlado con variación de  $\pm 5$  °C; la concentración de la solución a pulverizar (M) es otro parámetro importante su control es necesario para poder optimizar la producción del aerosol, evitar obstrucciones en el capilar del pulverizador y optimizar el crecimiento de las películas; otros parámetros importantes que hay que controlar son el porcentaje atómico de **dopaje (In/Zn)** en la solución; acidez de la solución (**pH**) que nos da la cantidad de iones **Zn** existentes en la solución; como tipos de solvente generalmente se usa agua, alcohol o la combinación de las mismas en determinada proporción; también es necesario controlar durante la pulverización el caudal de la solución ( $Q_s$ ); presión de aire (P) cuya lectura se obtiene directamente de un manómetro de muelle; el tiempo total de la obtención de cada película permite determinar la velocidad de crecimiento. En nuestro caso se mantuvieron constante los siguientes parámetros durante la pulverización; caudal de aire ( $Q_a$ ) que es el flujo de aire necesario para pulverizar la solución, este se controla por un medidor de flujo vertical con flotador esférico; distancias entre la boquilla de la tobera superior, pulverizador y el sustrato.

Las fuerzas mas importantes que determinan el movimiento de las gotas en nuestro sistema son: las fuerzas gravitacionales y de **Stokes**. Cuando esas fuerzas se equilibran y las gotas obtienen una velocidad constante, se dice que se ha obtenido la velocidad terminal. Cálculos de esta velocidad para el  $SnO_2$  (24) muestran que en "b", fig. 2.2, las gotas con radios mayores de 26  $\mu m$  retoman a la cámara "a", y sólo la gotas de radios menores que esta llegan hasta el sustrato.

De este modo el presente diseño permite una mejor uniformidad en el tamaño de las gotas respecto de los sistemas directos; este factor es muy importante para la obtención de **películas** de buena calidad. Adicionalmente, con este sistema la **vorticidad** debido al gas portador en el pulverizador "p" se elimina por completo de la zona de reacción produciéndose un flujo laminar del gas en la zona "b".

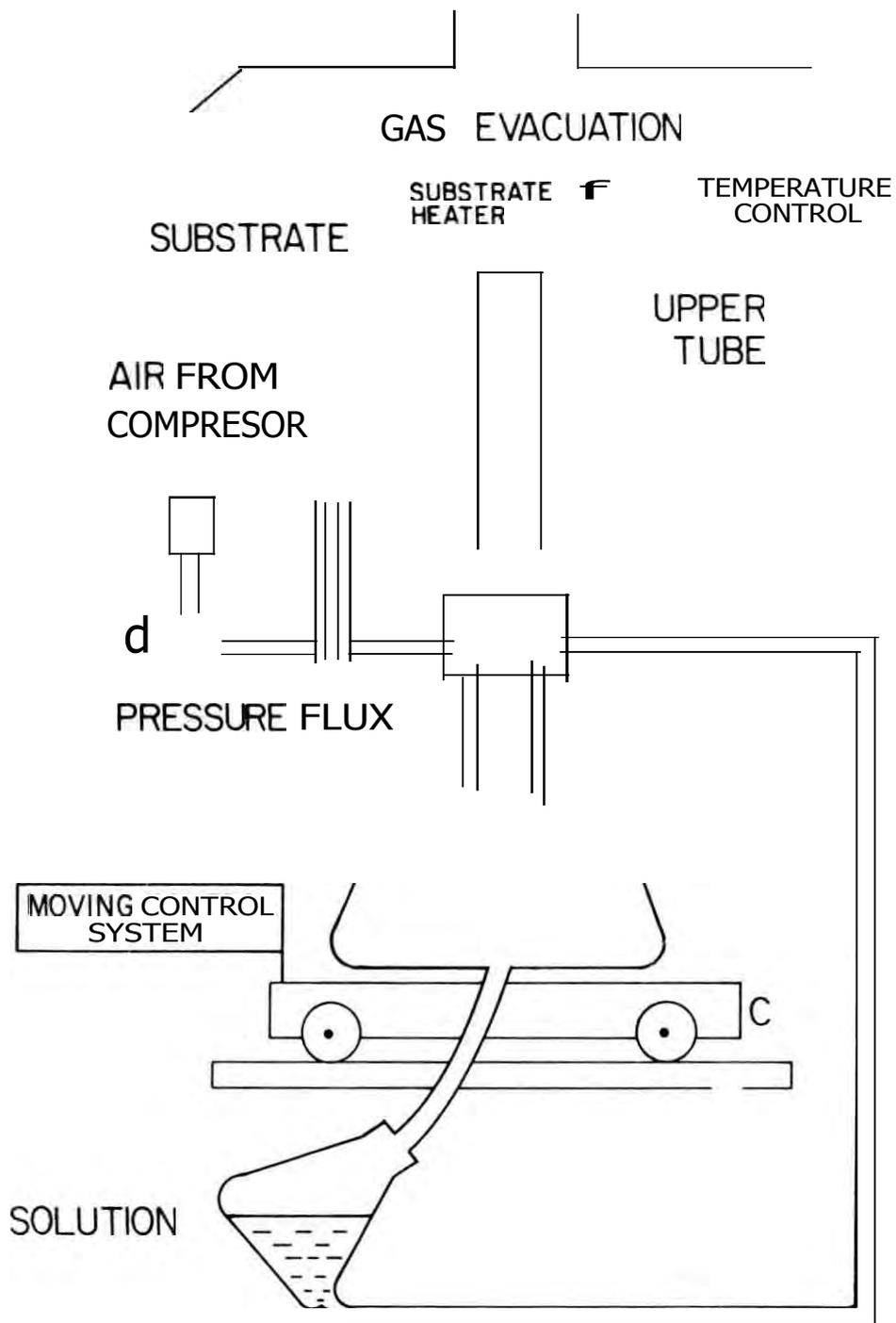


Fig. 2.2. Sistema de la Técnica del Rociado **Pyrolítico** usado en la obtención de **ZnO** y **ZnO:In**. (7)

## 2.2. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA CARACTERIZACIÓN

La composición química de las muestras obtenidas fueron estudiadas por: Espectroscopía Auger (AES), Dispersión de la energía del rayos-X (EDS), espectroscopia de iones retrodispersados elásticamente (RBS), para determinar la morfología se uso Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM); La Difracción de rayos-X (DRX), la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y la Microscopía de alta resolución (HREM) se usaron para caracterizar la estructura del material; la transmitancia óptica del material se determinó con Monocromador y la resistividad del material se determinó por la técnica de las cuatro puntas, equipo diseñado para este fin (41).

### 2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

El arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas hacen que se comportan como rejillas de difracción para las ondas cuyas longitudes de onda son del orden de la separación de los átomos esto es 1 Å. El espectro de difracción obtenido tiene la información de la estructura del cristal, parámetros de red y tensiones residuales; en donde los máximos de intensidad están dados por la ley de Bragg (27).

$$2d \operatorname{Sen} \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

donde:  $d$  es la distancia interplanar  
 $\theta$  ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal  
 $\lambda$  longitud de onda del haz de rayos-X  
 $n$  número entero (orden de la Difracción)

Con la determinación del patrón de Difracción de un cristal, se puede en principio conocer su estructura, la distribución de sus átomos, la concentración atómica de electrones y el factor atómico de forma.

Con la obtención de los ángulos de Bragg es posible determinar el tamaño promedio de grano (27) y algunas características de la red cristalina: como tipo de celda, parámetro de red, orientación preferencial del crecimiento, etc.

Los patrones de Difracción para el presente trabajo, fueron obtenidos con un difractómetro:

Siemens Difraktometer D-500, Kristalloflex con fuente  $\text{CuK}_{\alpha}$  de  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM), México.

El equipo esta dotado de dos tipos de porta-muestras: el primero es el típico arreglo para hacer Difracción de muestras "voluminicas". La otra es una configuración especial para hacer Difracción de películas delgadas de tal manera que se evita la influencia del sustrato debido a la incidencia rasante de los rayos-X; la fig. 2.3 muestra los espectros para una misma muestra de ZnO:In/vidrio usando ambos procedimientos. Debido a la buena sensibilidad en nuestro caso utilizamos la técnica normal para la obtención de los espectros de Difracción.

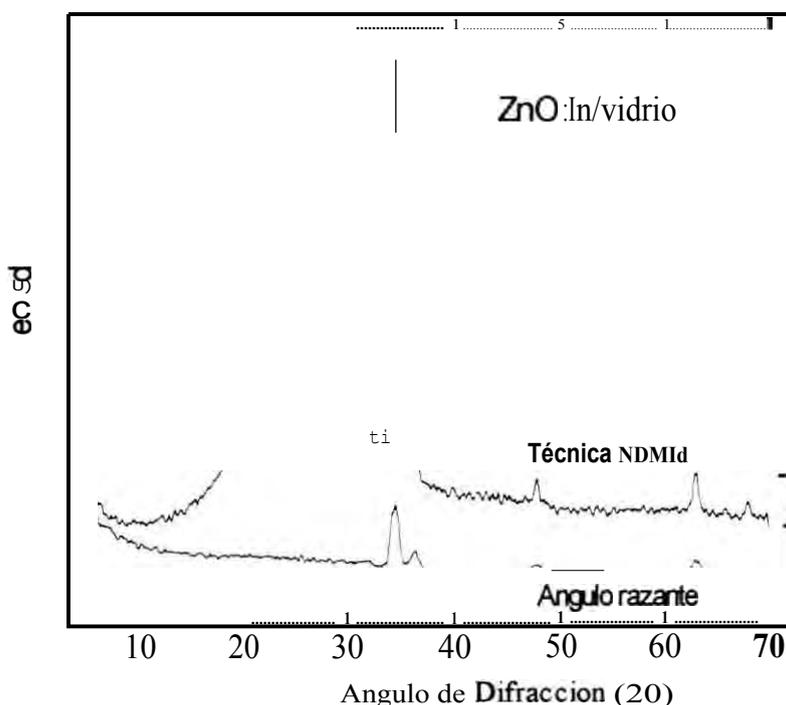


Fig. 2.3. *Difractograma de rayos-X, del ZnO/vidrio por las técnicas normal y rasante, en nuestro caso por la técnica del haz rasante se pierde información.*

### 2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER

La energía del electrón Auger (28) está directamente relacionado con los niveles internos del átomo que lo originó, después que se produzca un proceso de ionización de las capas internas. Cuando los electrones energéticos inciden al átomo, excitan estos ionizándolo en una capa interna y luego decae al estado de equilibrio a través del proceso Auger. Aquí un electrón del nivel mas alto cae al nivel vacante y transmite la energía disponible a un tercer electrón (electrón Auger) que sale de la muestra. La energía del electrón Auger depende del nivel electrónico donde se causó la ionización inicial; los niveles individuales son designados con la notación K, L, M, N, ..., y se emplea la nomenclatura utilizada en rayos-X para definir esta transición Auger. Por ejemplo en la Fig. 2.3-a se ilustra como se origina un electrón Auger  $KL_1L_1$ : El átomo se ioniza en la capa K; luego decae un electrón del nivel  $L_1$  al K; y el otro electrón de  $L_1$  (Auger) sale del átomo. Para llevar acabo este tipo de espectroscopia, la superficie de la muestra se excita con un haz de electrones ( $10^3 - 10^4$  eV) de modo que la energía de los electrones secundarios extraídos son analizados y así se determina la posición e intensidad de los picos de los electrones Auger (ver fig. 2.3-b)

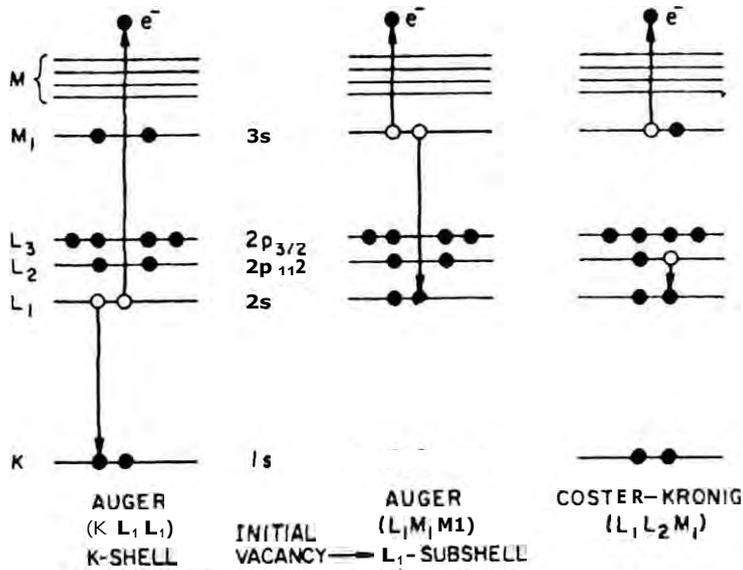


Fig. 2.3-a. Diagrama de las transiciones Auger. La Transición Auger  $KL_1L_1$ , corresponde a una ionización inicial de la capa K que luego es ocupado por un electrón de la capa  $L_1$  y esta transfiere su energía a otro electrón (electrón Auger) de la capa  $L_1$ ; del mismo modo se producen las transiciones  $LM_1M_1$  y  $L_1L_2M_1$ .

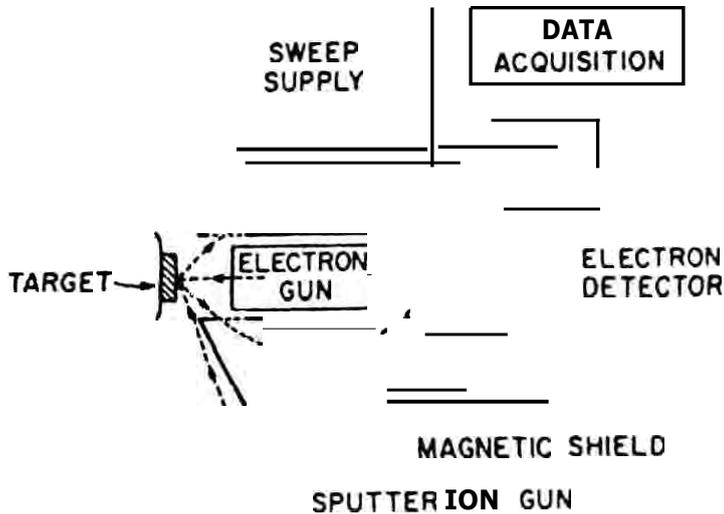


Fig. 2.3-b. Diagrama de la disposición experimental para realizar la Espectroscopia Auger. Todo el sistema se encuentra en una atmósfera de ultra alto vacío.

Estos picos pueden ser obtenidos directamente diferenciando la función de distribución de energía de los electrones secundarios  $N(E)$ , pero se prefiere determinar la primera derivada respecto de la energía,  $d(E)/dE$ . La diferenciación sirve principalmente para eliminar el ruido de fondo de electrones secundarios. La Fig. 3.5 muestra un espectro Auger típico de una película de ZnO en el modo derivativo.

En general podemos señalar algunas características de esta técnica:

- Se pueden detectar todos los elementos excepto H y He.
- No es destructivo, a excepción cuando se hace un decapado para hacer análisis a diferentes profundidades.
- El análisis elemental es semi-cuantitativo cuando no se usa patrones; usando un patrón es completamente cuantitativo.
- La sensibilidad es absoluta de 100 ppm.
- Es una técnica superficial de análisis; la profundidad de análisis es de 5 a 100
- Es posible hacer análisis a diferentes profundidades, **decapando** la muestra por “**sputtering**”.
- La resolución lateral es de 300 Å cuando se hace análisis de elemento. La resolución es menor cuando se analizan imágenes.
- Es posible la formación de imágenes con los electrones **Auger**; a este tipo de microscopio se le denomina **SAM** (Scanning Auger Microscopy)
- El sistema requiere de una evacuación drástica del medio y llegar a ultra alto vacío con presiones menores que 10 Torr
- Una de sus aplicaciones más importantes está en la determinación de elementos ligeros; por ende tiene un uso muy difundido en el estudio de materiales orgánicos.

Los espectros **Auger** en este trabajo fueron obtenidos con un instrumento diseñado en el Instituto de Investigaciones **Fisicoquímicas** Teóricas y Aplicadas (INIFTA) de la Universidad de La Plata, Argentina. Se controlan los siguientes parámetros: la energía de los electrones primarios fue 2 keV con una corriente de 3 mA con incidencia normal sobre la muestra; con 1 V<sub>r-p</sub> de modulación, la detección de la energía cinética de los electrones fue con una resolución de 1 eV/s. La fig. 2.3-b. muestra el arreglo experimental usado en el presente trabajo.

### 2.2.3. Espectroscopia **Rutherford** de Iones **Retrodispersados** (RBS)

Esta técnica consiste en hacer incidir perpendicularmente un haz **monoenergético** y **colimado** de partículas alfa ( He ) sobre una muestra sólida Fig. 2.4, donde algunas de las partículas **retrodispersadas** elásticamente inciden en el detector ubicado a un ángulo mayor que 90°. En este dispositivo se mide la energía de los iones dispersados mediante la generación de una señal eléctrica la cual es amplificada luego procesada analógica y digitalmente. El espectro de la energía da información acerca de la masa y profundidad a la que se ubican los átomos del blanco.

Se asume que la interacción entre la partícula que incide y un átomo de la muestra, es una colisión elástica bajo las consideraciones siguientes: fig. 2.4.

- La energía del proyectil  $E_1$  debe ser mucho mayor que la energía de enlace de los átomos de la muestra o blanco.
- Deben estar ausentes las reacciones nucleares y resonantes.

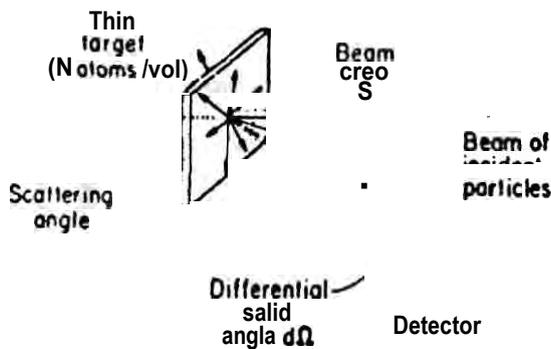


Figura 2.4. Principio de la Espectroscopia Rutherford de Iones Retrodispersados.

La razón entre la energía de una partícula incidente ( $E_1$ ) y el dispersado ( $E_2$ ) se conoce como factor **cinemático**  $K$ . Este factor depende de la masa de los núcleos atómicos del material en estudio y el ángulo de dispersión  $\Theta_c$ , la relación que determina  $K$  está dado por (29).

$$K = \frac{E_2}{E_1} = \left[ \frac{2M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} (1 - \cos \Theta_c) \right] \quad (2.2)$$

donde  $M_1$  es la masa de la partícula alfa incidente,  $M_2$  masa de un átomo del material en estudio y  $\Theta_c$  es el ángulo de dispersión (ver fig. 2.4.).

Las características principales de esta técnica son los siguientes:

- Es una técnica de análisis de elementos con carácter absoluto, no requiere patrones.
- El rango de la detección es desde Litio hasta Uranio.
- Es destructiva; si se implantan  $\approx 10^{16}$  átomos de He, la radiación destruye la red cristalina.
- No es posible determinar la fases de los elementos presentes.
- El límite en la detección es de  $10^2$ - $10^6$  átomos/cm<sup>2</sup>, es decir en porcentaje atómico desde 1 a 10 % para elementos ligeros; en el caso de elementos con mayor número atómico es de 0 a 100 ppm.

- Variando la energía del haz incidente se puede mejorar la sensibilidad para la detección de elementos ligeros.
- La resolución lateral es de 1 a 4 **mm**, con equipos especiales se puede lograr hasta 1
- Se puede analizar la distribución de los elementos en profundidad de una forma no destructiva.
- El haz ingresa a una profundidad de  $\approx 2$  a 20  $\mu\text{m}$  con H'
- El uso general de esta técnica es en el modo no destructivo para hacer análisis en profundidad de películas delgadas, **multicapas** de materiales diferentes o varias micras en profundidad de materiales en forma de “**bulk**”.
- Permite determinar el espesor de las películas delgadas con una resolución de  $\pm 20$  **nm**.

Los detalles técnicos y sus fundamentos están descritos en la ref. (29). Para la obtención de los espectros en este trabajo se ha utilizado el Acelerador Electroestático tipo Van de **Graff** 5,5 MeV, perteneciente al Instituto de Física de la **UNAM** (México), Las partículas alfa incidentes sobre el blanco tienen 2 MeV de energía; el haz se hizo incidir sobre las muestras con carga de 2 -6  $\mu\text{C}$ ; se usó un detector de estado sólido para el **conteo** de los iones  $\text{He}^-$  **retrodispersados** ubicado a un ángulo de 165 ° desde la dirección de los iones incidentes, los espectros fueron obtenidos con 20 **KeV** de resolución. Los datos experimentales fueron procesados mediante un software denominado **RUMP** (**Subrutina** del FORTRAN compilado para PC). Con esta técnica se estudian la composición por capas y se determinó: la variación del % (**In/Zn**) en las diferentes capas, variación del % (**O/Zn**) en las diferentes capas, difusión de los elementos a las diferentes capas, inclusive los del vidrio hacia la película y viceversa del **Zn** hacia el vidrio.

#### 2.2.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El microscopio de fuerza atómica (**AFM**) es un instrumento que basándose en técnicas de barrido, produce con una alta resolución los detalles de la superficie de una muestra. Con este microscopio se puede obtener particularmente imágenes de muestras aislantes, a diferencia del microscopio por **tunelaje** que necesita buena conductividad eléctrica de la muestra. La fig. 2.5. muestra el diagrama del sistema de detección de un **AFM**; una punta metálica (diamante) barre la superficie de la muestra, las variaciones en la altura de esta según la **topografía** de la superficie producen desviaciones en la reflexión de un haz láser incidente en la punta, y causan que la posición del haz en el **fotodiodo** sensor cambie de posición. La punta barre la muestra de una forma tal que se mantenga constante la fuerza sobre la muestra, el cual se logra controlando la posición Z usando un **piezoeléctrico**; las coordenadas de posición en el plano de la muestra durante el barrido se controla con un **piezoeléctrico** X Y, Para conseguir que la fuerza sea constante se cambia la altura Z hasta que la reflexión del haz de luz que incide en el **fotodiodo**, sea constante y así el cambio de la altura es registrado y almacenado, de modo que se puede construir la **topografía** de la superficie del material. El **AFM** funciona como un **profilometro** de ultra baja fuerza de contacto de alta resolución.

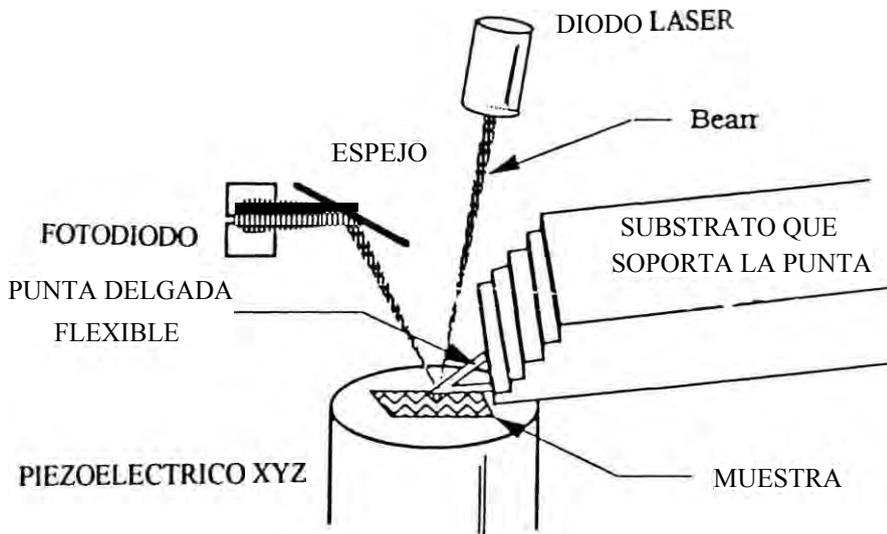


Fig. 2.5. Diagrama del sistema óptico de un microscopio de fuerza atómica.

La **topografía** de la superficie de las muestras en este trabajo fueron obtenidas usando un Microscopio de Fuerza Atómica **NanoScope II**. Perteneciente al Laboratorio del Instituto Politécnico Nacional (**IPN**) de México.

### 2.2.5. MICROSCOPIA ELECTRONICA

El desarrollo de la **microscopía** electrónica a sido paralelo al progreso de la tecnología y la ciencia en general. Su contribución al conocimiento de las características estructurales de la materia, ha llevado no sólo a lograr avances tecnológicos importantes, sino también ha permitido el desarrollo de las ciencias básicas.

El invento de **Ernst Ruska** en la década de los treinta, permitió no solo alcanzar el nivel de resolución espacial que muchos investigadores de diversas disciplinas demandaban, sino que fundó una rama de investigación que, ha avanzado de una manera vertiginosa. Pero no únicamente por la resolución alcanzada el microscopio electrónico se ha convertido en una fuente inagotable de información, sino también por las técnicas asociadas a un moderno microscopio electrónico de transmisión, como son la espectroscopia de rayos X, **microanálisis**, **Difracción** electrónica y **espectroscopía** electrónica de pérdida de energía (**EELS**), **chaneling** y **WDES**. etc.

A continuación se presentará una revisión de algunos aspectos asociados con la **microscopía** electrónica y el **microanálisis**, los cuales han llegado a convertirse en herramientas importantes en el campo de ciencia e ingeniería de los materiales.

### 2.2.5.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento diseñado para estudiar las superficies de los sólidos con gran **magnificación**. Las imágenes son formadas en el SEM por un mecanismo diferente al de un microscopio óptico. No se usan lentes objetivas, las imágenes son construidas punto a punto, de forma similar al de un televisor. Un haz fino de electrones de alta energía se enfoca sobre la muestra, y los electrones emitidos desde la muestra son recolectados por detectores adecuados y la señal eléctrica es amplificada. Esta señal es usada para modular la intensidad del haz de electrones en un tubo de rayos catódicos (CRT), y así un punto de la imagen se forma en la pantalla. Para construir la imagen completa, el haz electrónico en el microscopio hace un barrido sobre un área de la superficie de la muestra los detalles de esta técnica están descritos en la ref. (30).

La Fig. 2.6 muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las partes importantes son:

- Cañón de electrones, para producir un haz fino de electrones acelerados sometidos a una diferencia de potencial de hasta 50 kV.
- Dos o tres lentes condensadoras para enfocar el haz sobre la muestra lo mas fino posible.
- Un sistema para desviar el haz de electrones y producir el barrido sobre la muestra.  
Porta muestra que permite la inclinación y la rotación de la muestra.
- Un amplificador para detectar y mejorar la señal emitida por electrones secundarios, ó electrones **retrodispersados**, según los diferentes tipos de detectores que se empleen (X, SE, DC, EBIC).
- Tubo de rayos catódicos para mostrar la imagen obtenida con cada tipo de detector.  
Circuitos electrónicos para alimentar y controlar al cañón de electrones, tales como voltaje acelerador, comente para las lentes, generador de barrido y señal para el amplificador.
- Un sistema de alta capacidad de evacuación para mantener una presión menor que 10 Torr.
- Un sistema de **conteo por multicanal** para hacer **microanálisis** (EDS)
- Un sistema para almacenar imágenes, posición de la muestra, espectros de **microanálisis** y condiciones de operación del instrumento.

En el presente trabajo para obtener las imágenes SEM y realizar **microanálisis** por EDS se usaron los microscopios:

- JEOL 5200 perteneciente al IFUNAM
- STEREO SCAN LEICA 440 perteneciente al IIM-UNAM, y
- JEOL - JSM-5200LV perteneciente al CIMAV.

Cuando los electrones de una energía apropiada **colisionan** con la superficie de la muestra, causan la emisión de rayos-X cuya energía é intensidad dependen de la composición de la muestra. La técnica que se basa en este fenómeno, para **analizar** el contenido elemental de un **microvolumen** (algunos cientos de  $\mu\text{m}^3$ ) de material, se llama **microanálisis**. En el presente trabajo se usó la espectroscopia de la dispersión de energía de rayos X (EDS).

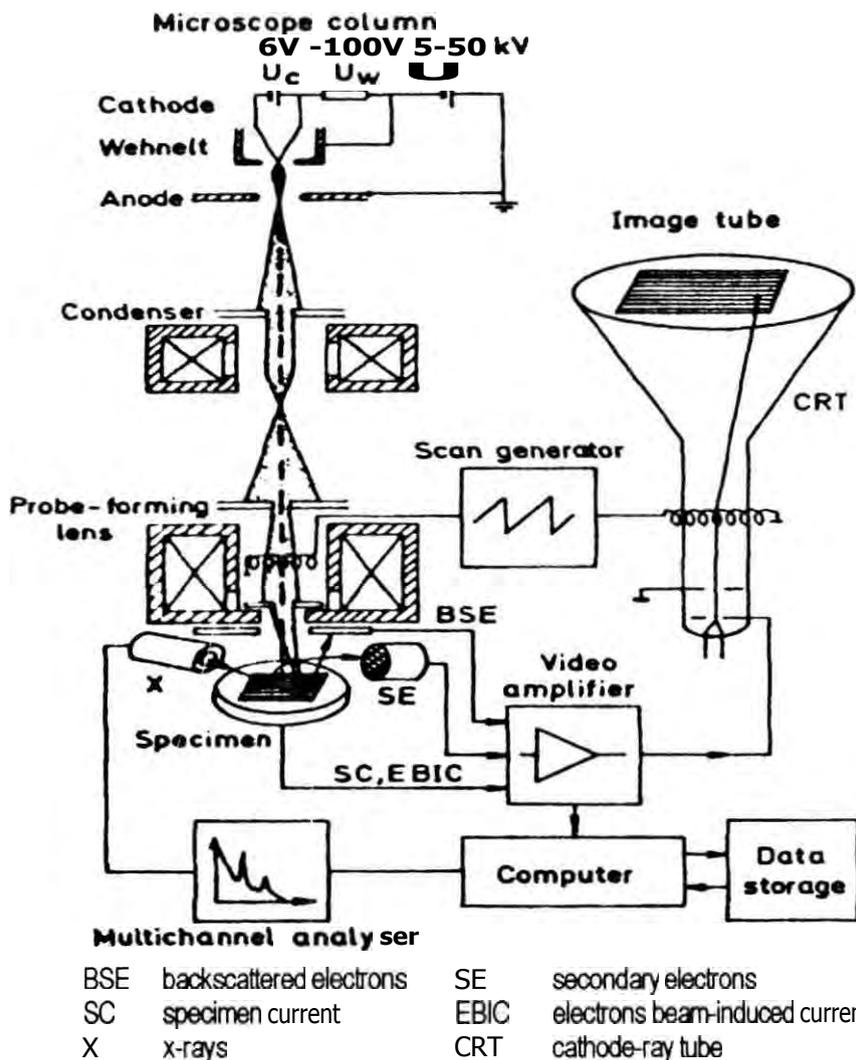


Fig. 2.6. Diagrama de las partes principales de un Microscopio electrónico de barrido, con instrumentación adecuada para realizar microanálisis

El proceso se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.6; el electrón producido en el microscopio electrónico de barrido tiene energía suficiente que al colisionar con el material se produce el espectro característico de rayos X de la muestra. La detección de los rayos x se hace con un semiconductor el cual nos da un pulso de voltaje cuya amplitud refleja la energía de los rayos X detectado. Esta señal de acuerdo a su amplitud es almacenado como una cuenta correspondiendo a un canal de un analizador **multicanal**.

El análisis cuantitativo de un espectro obtenido comprende de cinco pasos: (1) considerar los picos falsos; (2) identificación de los elementos que tiene el espectro; (3) substracción del ruido de fondo; (4) resolver los picos del espectro; y (5) cálculo de la concentración de cada elemento. Aparte de algunas dificultades que se producen debido a la aparición de otros efectos, los sistemas modernos permiten obtener y analizar espectros de rayos X complejos en pocos minutos. Las ventajas y desventajas de esta técnica son los siguientes:

- Es posible detectar elementos desde el Boro hasta Uranio.
- Es un método analítico no destructivo
- La cuantificación elemental puede realizarse con o sin estándar conocido.
- La precisión nominal en la detección es de 4 a 5 % relativo, para concentraciones mayor o igual que 5 % en peso.

- El límite en la detección para elementos con  $Z > 11$  es de 100 a 200 ppm cuando los picos son bien resueltos, y de 1 a 2 % para elementos con  $Z$  menores en el caso de picos superpuestos.

La composición de las **películas** en este trabajo se reaizo usando:

- Microscopio de Barrido **Stereoscan 440 - Leica** con un detector de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) marca **Links-Oxford** con algoritmo de cuantificación **ZAF**. Los espectros fueron registrados en el modo de barrido desde una área de 1 mm , con voltaje de aceleración de **20 kV** y una corriente electrónica de **3 nA**. La muestra se ubico a una distancia de 25mm (distancia de trabajo constante para todas las muestras) sin ninguna inclinación. La determinación de la energía fue con una resolución de **70 eV**.
- Microscopio de barrido **JEOL JSM-5800LV** que funciona en los modo de alto y bajo vacío, con un detector de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) marca **EDAX**, con algoritmo de cuantificación **ZAF**, **phiZAF** y **phiRhoZ**. En este caso los espectros fueron registrados en el modo de barrido desde un área de 0.5 mm , con voltaje de aceleración **25 kV** y **15 kV**, ubicando la muestra a una distancia de 10 mm; la determinación de la energía fue con una resolución de **135.06 eV**.

### **MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN**

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM) moderno, de uso común, trabaja con voltajes de aceleración de 100-400 kV. La iluminación es proporcionada por un cañón de electrones que consiste de un cátodo de emisión **termoiónica** de W (ó **LaB<sub>6</sub>**) ó por un cañón de emisión de campo con el que se obtiene un haz con alta coherencia. Una vez emitido el haz de electrones, pasa a través de varias lentes electromagnéticas (condensadoras, objetivas y proyectoras), no sin antes pasar por la muestra. Ligeramente sobre la muestra se coloca una lente "sonda" que permite producir pruebas **nanométricas** para el modo de **microscopía** de barrido (**STEM**), **micro-difracción** de electrones, **microanálisis** por rayos-X ó **EELS**. El resto de los componentes son lentes proyectoras que amplifican la imagen consecutivamente. Actualmente, es común encontrar microscopios electrónicos con dos lentes condensadoras y de tres a cinco lentes proyectoras como se indica en la fig. 2.7 (**JEOL**-modelo **100CX**); la imagen finalmente se proyecta sobre una pantalla fluorescente, vista a través de una ventana de vidrio. Debajo de la pantalla se encuentra una cámara fotográfica, la cual debe estar en vacío, al igual que el resto de la columna del microscopio. En los microscopios modernos, en este lugar se adapta también una cámara de TV.

De esta manera, un microscopio electrónico consta además de los sistemas óptico y de vacío, de un complejo sistema electrónico, con el que se controla el cañón de electrones, lentes electromagnéticas y sistema de vacío. Estos sistemas son descritos detalladamente en la literatura (31 - 35). Una tendencia en los microscopios electrónicos modernos es el de controlarlos mediante el acoplamiento de un equipo de cómputo (software), este es el caso del microscopio **STEM Philips CM200** perteneciente al **CIMAV** que se encuentra en **Chihuahua**, México.

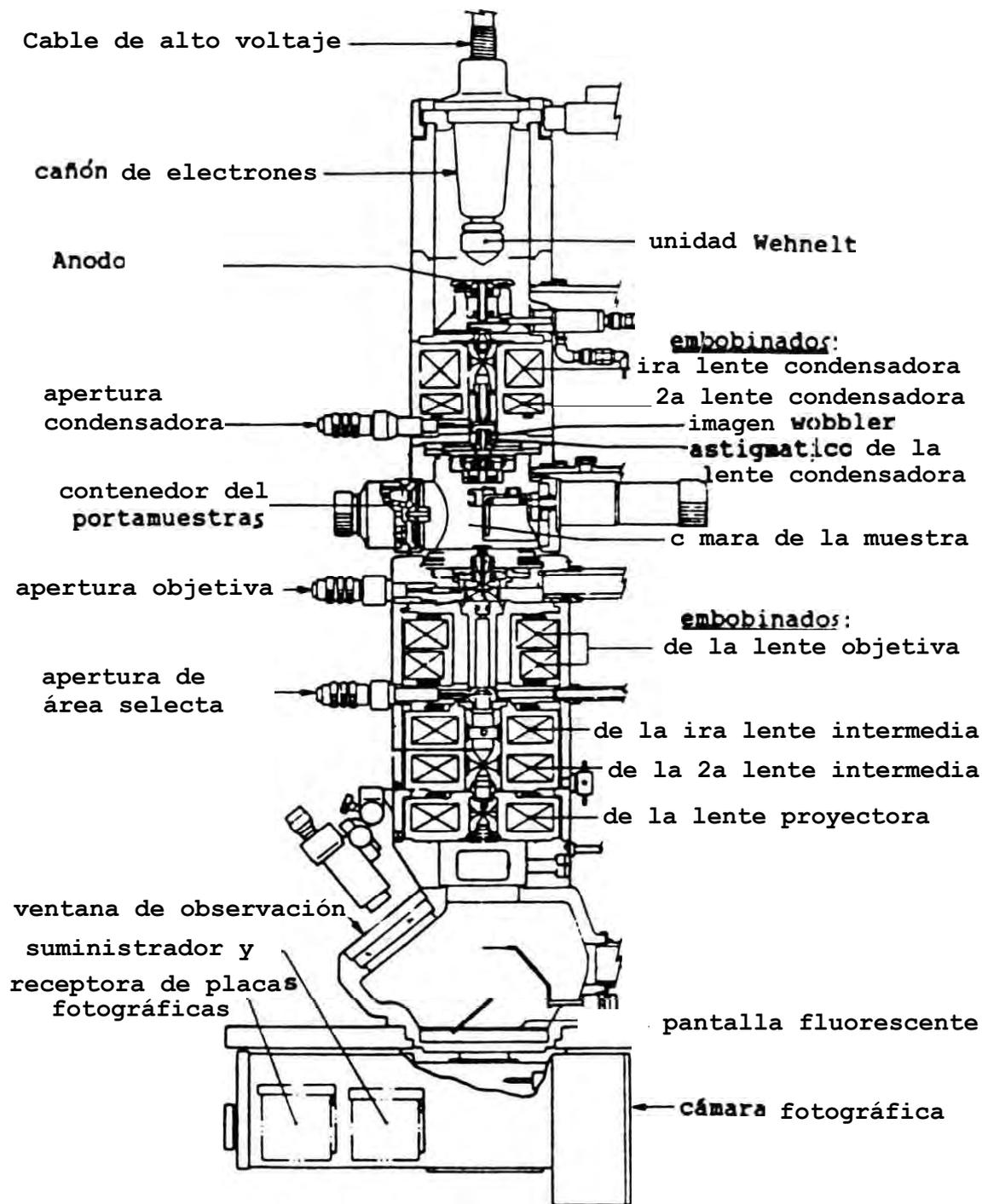


Fig. 2.7. Representación esquemática de la sección transversal de un Microscopio Electrónico de Transmisión [JEOI, 100CX], mostrando sus diferentes componentes.

Como resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra cristalina, los electrones son dispersados elásticamente por los núcleos y nubes electrónicas de la muestra, esta dispersión toma la forma de haces **difractados de Bragg** que viajan desviados a cierto ángulo con respecto al haz transmitido (31-35, 38). La imagen se produce cuando los haces transmitido y/o **difractados** son amplificados por la lente proyectora e intermedia. En el TEM convencional, el modo normal de operación, es en campo claro. En este modo, para producir un mayor contraste, el diafragma de la lente objetiva (apertura objetiva) se centra sobre el haz transmitido obstruyendo el paso de las reflexiones de **Bragg**.

Cuando se hace imagen con sólo una de las reflexiones de **Bragg** y se interceptan con la apertura objetiva, tanto al haz transmitido como al resto de las reflexiones de **Bragg**, se dice que estamos trabajando en el modo de campo oscuro. En este modo las regiones de mayor intensidad **luminosa** son las que están contribuyendo con la reflexión de **Bragg** seleccionada, por lo que esta técnica nos da información de la orientación cristalina de la muestra, además es muy utilizado en la identificación de defectos cristalinos y la morfología de las partículas pequeñas a través de las franjas de espesor (32 - 35, 37). En el modo de campo oscuro de haz débil, el contraste de dislocaciones y otros defectos cristalinos puede hacerse más evidente. Las reflexiones de haz débil se obtienen cuando se gira la muestra uno o dos grados al estar trabajando en el modo de campo oscuro.

En el modo de **Difracción**, la lente intermedia se enfoca sobre el plano focal de la lente objetiva y el patrón de **Difracción** se proyecta sobre la pantalla. La amplificación del patrón de **Difracción** se controla con las lentes proyectoras.

La información que se obtiene en el modo de **Difracción** es la siguiente:

- a) Estructura de la muestra: en la gran mayoría de los casos resulta necesario conocer la estructura cristalina detallada de un material con fines de identificación. Por ejemplo, para determinar fases o fenómenos de segregación en muestras que están formadas por más de una fase.
- b) Información sobre defectos: en el patrón de **Difracción** se refleja generalmente la presencia de defectos en la estructura espacial de algunas muestras (**maclas**, fallas de **apilamiento** y dislocaciones). Esto resulta de importancia en algunas especialidades, tales como en la metalurgia y **crystalografía física**.

La **microscopía** electrónica analítica (32, 38-39) es otro modo de trabajo importante de la **microscopía** moderna. Ella permite el análisis puntual de las zonas observadas de la muestra. Con el uso de espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS) y EELS es posible obtener información cuantitativa de la composición química de las muestras con  $Z > 5$  y con resolución espacial de aproximadamente  $100\text{Å}$ . Del mismo modo, las técnicas de **microdifracción** y permiten obtener información de la estructura con una resolución espacial de aproximadamente  $40\text{Å}$  para un filamento de  $\text{LaB}_6$ .

Las microfotografías para el presente trabajo se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión (JEOL 100CX perteneciente al IFUNAM), operando a 100 kV y otro operando con 120 kV perteneciente al IIM-UNAM, México.

### 2.2.5.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCIÓN

Una de las técnicas modernas que ha permitido obtener interesantes informaciones acerca de partículas **nanométricas** es la **microscopía** de Alta Resolución (**HREM**) [31, 37, 39]. La base de la técnica es que en condiciones apropiadas, las imágenes representan una proyección del potencial cristalino. Una discusión excelente de los principios de **HREM** se encuentra en el trabajo de **Krivanek** [40].

La resolución (**R**) del microscopio electrónico se puede expresar en función de la longitud de onda de los electrones (**X**) y de la aberración esférica de la lente (**Cs**).

$$R = 0.66 Cs \lambda^{3/4} \quad (2.3)$$

De esta manera si se opera el microscopio a voltajes de aceleración de electrones en el intervalo entre 600 - 1000 **kV**, es necesario utilizar una lente objetiva con **Cs=3 mm** para alcanzar una resolución de **2Å**. Es decir, conforme aumenta la energía de los electrones, la longitud de onda disminuye y la posibilidad de alcanzar resolución atómica aumenta cuando se aproxima a **1MeV**. Además el efecto de aberración cromática disminuye al aumentar el voltaje de aceleración (varía como **kV<sup>-1</sup>**). Sin embargo, el problema con el aumento de energía de los electrones es que causa daños a las muestras.

En particular en este trabajo utilizamos un microscopio de ultra alta resolución **JEOL 4000EX** con **Cs** nominal de aproximadamente 1 mm, voltaje de aceleración de **400 keV**, y resolución de **0.12 Å** perteneciente al **IFUNAM**, México.

En imágenes de alta resolución, los efectos de aberraciones y desenfoques de las lentes objetivas deben ser tomados en cuenta para dar una interpretación correcta de la estructura mostrada en las imágenes. Una de las expresiones fundamentales en **HREM**, que refleja los efectos de la aberración esférica (**Cs**), se refiere al cambio de fase **X(k)** entre un haz de electrones dispersado en un ángulo **O** y otro haz no dispersado.

$$X(k) = \frac{1}{2} \left( \frac{C_s}{2} \lambda^3 k^4 \right) + \pi \Delta f \lambda k^2 \quad (2.4)$$

donde **k = ui+vj** es el vector de dispersión,  $[[k]=(\hat{u}^2+\hat{v}^2)]^{1/2}$ ; **u=X/λf**; **v=y/λf** **Δf** es el desenfoque de la lente objetiva. Hay también otros términos que pueden ser incluidos para estimar errores cromáticos, divergencia del haz y ruido mecánico. La relación que toma en cuenta estos aspectos es conocida como la función de transferencia de contraste (**CTF**); un ejemplo de funciones de contraste para diferentes desenfoques se muestra en la fig. 2.8. El contraste de fase a alta resolución es la parte imaginaria de la **CTF**.

El valor de desenfoque óptimo es conocido como el desenfoque **Scherzer**,  $\Delta f^{sc} = (3Cs/2)^{1/2}$ , que se obtiene al igualar a cero la diferencial de la **CTF**.

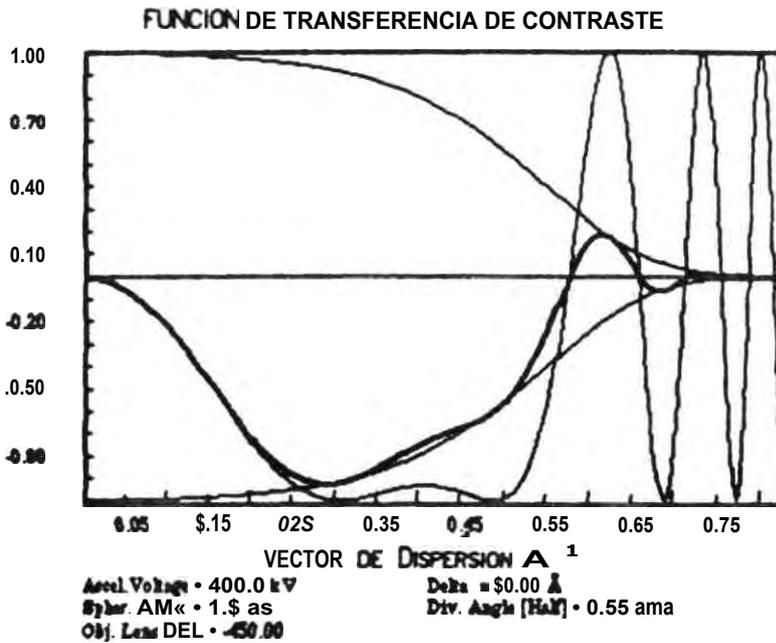


Fig. 2.8. Funciones de transferencia de contraste, cada curva es para diferentes desenfoces, en este caso para el microscopio electrónico JEOL-4000EX (Voltaje de aceleración. 400 kV  $C_s=1.0$  mm).

Adicionalmente es evidente que cuando la muestra es analizada, se debe considerar otros parámetros tales como su espesor y la naturaleza del material. Nótese de la fig. 2.9, que para diferentes valores de desenfoco en una película de NiO de un espesor de 150Å orientada en la dirección [011], las imágenes son muy diferentes.

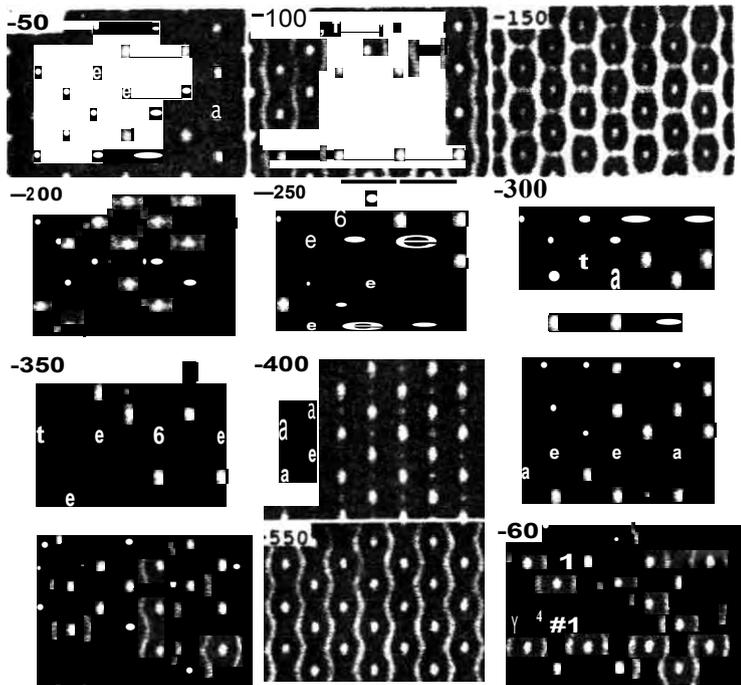


Fig. 2.9. Simulación de imágenes por HREM de NiO de 150.4 de espesor, en el eje de zona [001]. para desenfoces de -50 a -600.4 en pasos de -50.4 v voltaje de aceleración de electrones de 300 KeV.

Estas consideraciones muestran que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por simple inspección. La interpretación debe de hacerse mediante el uso de simulación de imágenes por computadora para lograr una **optimización** efectiva de las condiciones experimentales de la imagen. Para efectuar tal procedimiento se requiere información tanto de la muestra como de operación del microscopio.

Algunas de las condiciones que se requiere para que la imagen obtenida experimentalmente sea una representación del potencial cristalino de la muestra son:

1. El haz debe estar alineado a lo largo de un eje de zona en la dirección en la que se desea obtener la imagen.
2. El astigmatismo tiene que ser corregido totalmente.
3. La muestra debe ser lo suficientemente delgada para que la aproximación de fase débil sea válida.
4. El desenfoque de la lente objetiva debe ajustarse convenientemente para que la transferencia del contraste sea óptima.

Este último punto depende del microscopio utilizado, pues está en relación directa con el coeficiente de aberración esférica y del voltaje utilizado. En particular para el microscopio **JEOL 4000EX**, el desenfoque óptimo está alrededor de  $\approx 400\text{Å}$ .

Mención aparte debemos indicar que el **HREM**, resulta ser un complemento ideal del TEM convencional para el estudio de **nanopartículas**. El **HREM** permite el estudio individual de la estructura de cada una de ellas. En la fig. 2.10 representamos la relación entre la **magnificación** nominal del instrumento y lo obtenido por calibración para el microscopio (**JEOL 4000EX**)

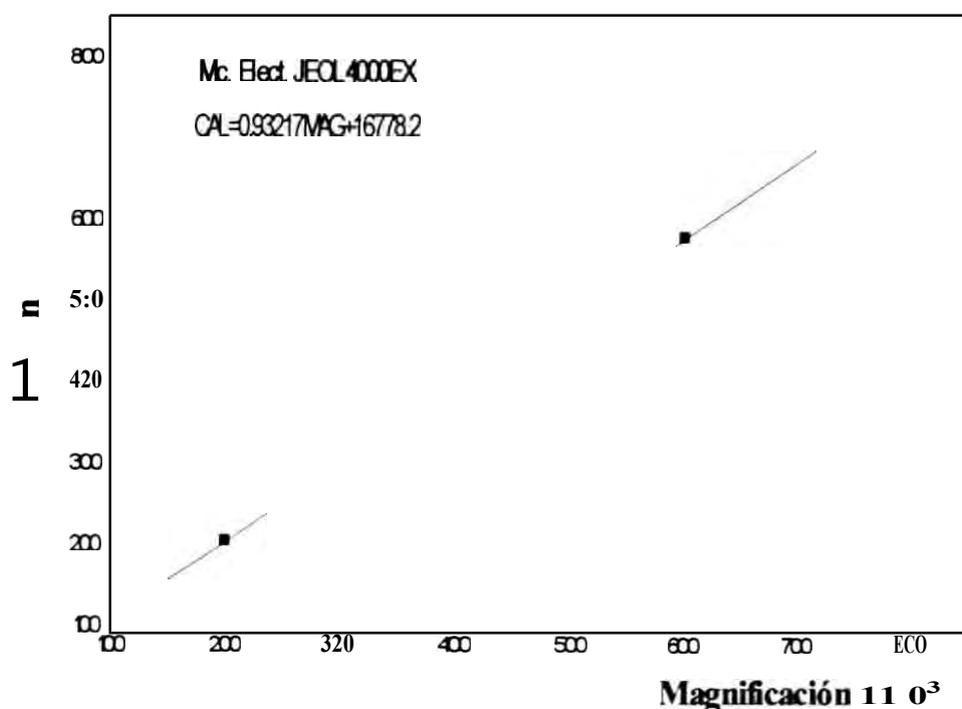


Fig. 2.10. Curva de calibración del HREM (JEOL 4000E1)

### 2.2.6. MEDICIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS

La resistencia eléctrica  $R$  de una película fabricada sobre un sustrato no conductor se obtiene con la relación  $R = \rho l / (ad)$  cuyos parámetros se muestran en la fig. 2.11.

Donde:

- p: resistividad de la película
- l: longitud
- a: ancho
- d: espesor de la película

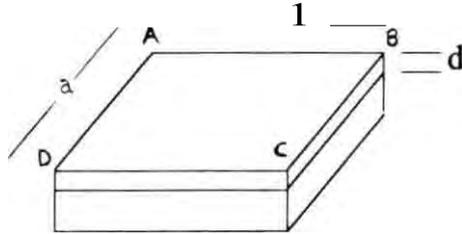


Fig. 2.11. Geometría de la película delgada para medir la resistencia cuadrada

Un caso especial de medir la resistencia de las superficies, es la denominada resistencia cuadrada (cuando  $l=a$ )  $= \rho/d$ . Esta se puede determinar, en forma aproximada, por un dispositivo que se muestra en la fig. 2.12 el cual consta de dos cuchillas paralelas de acero inoxidable, ubicadas verticalmente sobre un soporte de tal manera que la superficie a medir sea un cuadrado (cumpliéndose experimentalmente  $l=a$ ), siendo la lectura de la resistencia cuadrada en  $011$

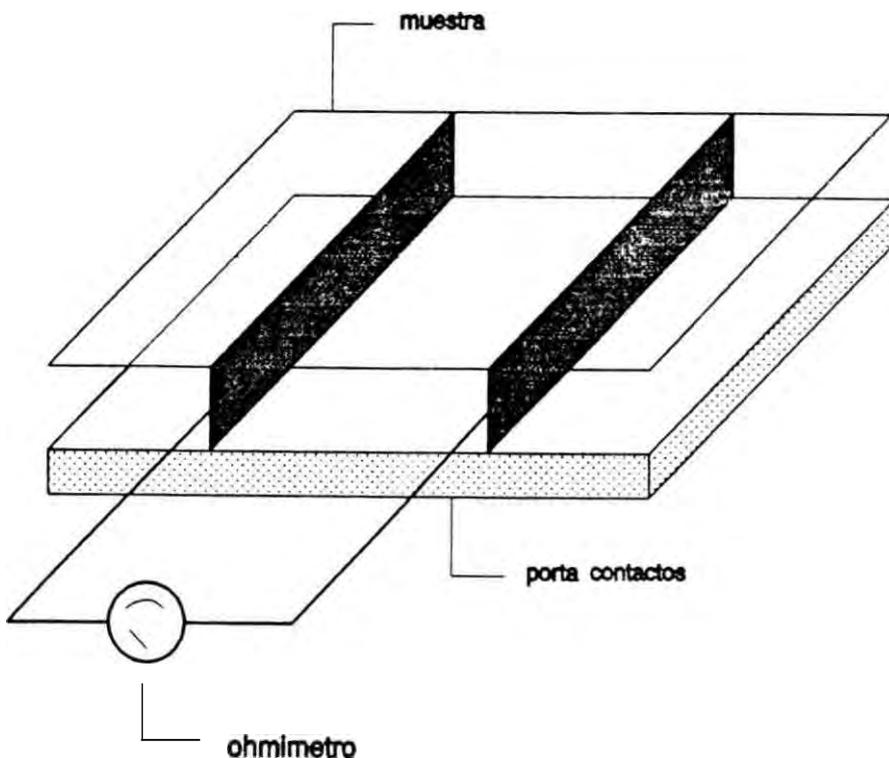


Fig. 2.12. Diagrama para medir la resistencia cuadrada, en forma aproximada.

Otra forma de medir con mayor precisión la resistividad y el coeficiente Hall ( $R_H$ ) es por el método propuesto por Van der Pauw (41) que es válido para cualquier forma arbitraria de una superficie. En principio la muestra puede ser aun inhomogénea, conteniendo una o mas impurezas, y en gradientes de concentración o dispersiones aleatorias de dos o mas materiales o fases. En el esquema de la fig. 2.11 se puede determinar la resistencia haciendo circular una corriente entre los puntos C y D se determina el voltaje entre A y B, donde podemos definir  $R_{AB,CD} = V_{AB}/I_{CD}$ . Para materiales con una razón  $R_0 = R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$  se determina la resistencia cuadrada por la relación.

$$R_0 = \frac{\pi d}{\ln 2} \left\{ \frac{R_{AB,CD}}{2} \cdot \frac{R_{BC,DA}}{2} \right\} f(R_0) \quad (2.5)$$

Los índices A, B, C y D se refiere a los puntos en la fig. 2.11 donde la corriente (I) es el que circula por las puntas C y D, luego la función de corrección  $f(R_0)$  se puede calcular en forma aproximada a partir de la siguiente ecuación:

$$f = 1 - \frac{R_1 \frac{\ln 2}{2112}}{\left[ \frac{R_1 R_2}{R_2} \right] \left[ \frac{(\ln 2)^2}{4} \frac{(\ln 2)}{12} \right]} \quad (2.6)$$

donde  $R_1 = R_{AB,CD}$ ,  $R_2 = R_{BC,DA}$  y  $R_0 = R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ , los valores de f se pueden representar en una gráfica como se muestra en la fig. 2.13, con un error máximo de 2%

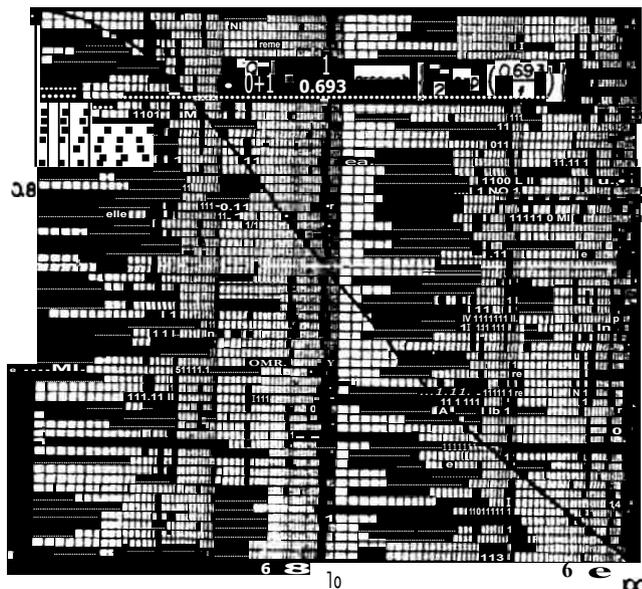


Fig. 2.13. Gráfica del factor de corrección  $f$  vs.  $R_0$  con un error de 2%; con la equivalencia  $O = R_0 = R_{AB,CD} \cdot R_{BC,DA}$

Para una medición correcta es necesario hacer circular una corriente y medir el voltaje según las combinaciones indicadas en la tabla 2.1. Luego se promedia para obtener el resultado.

En la fig. 2.14 se muestra el diagrama eléctrico de la caja de interruptores, para cambiar la circulación de la corriente en varias direcciones y medir el voltaje correspondiente según la tabla 2.1. Este sistema fue construido siguiendo las normas del ASTM - F 76, los contactos fueron realizadas a presión constante. **Graficando** la curva **voltaje-corriente**, se puede verificar si el material es **óhmico** o no verificando si el comportamiento es lineal o no.

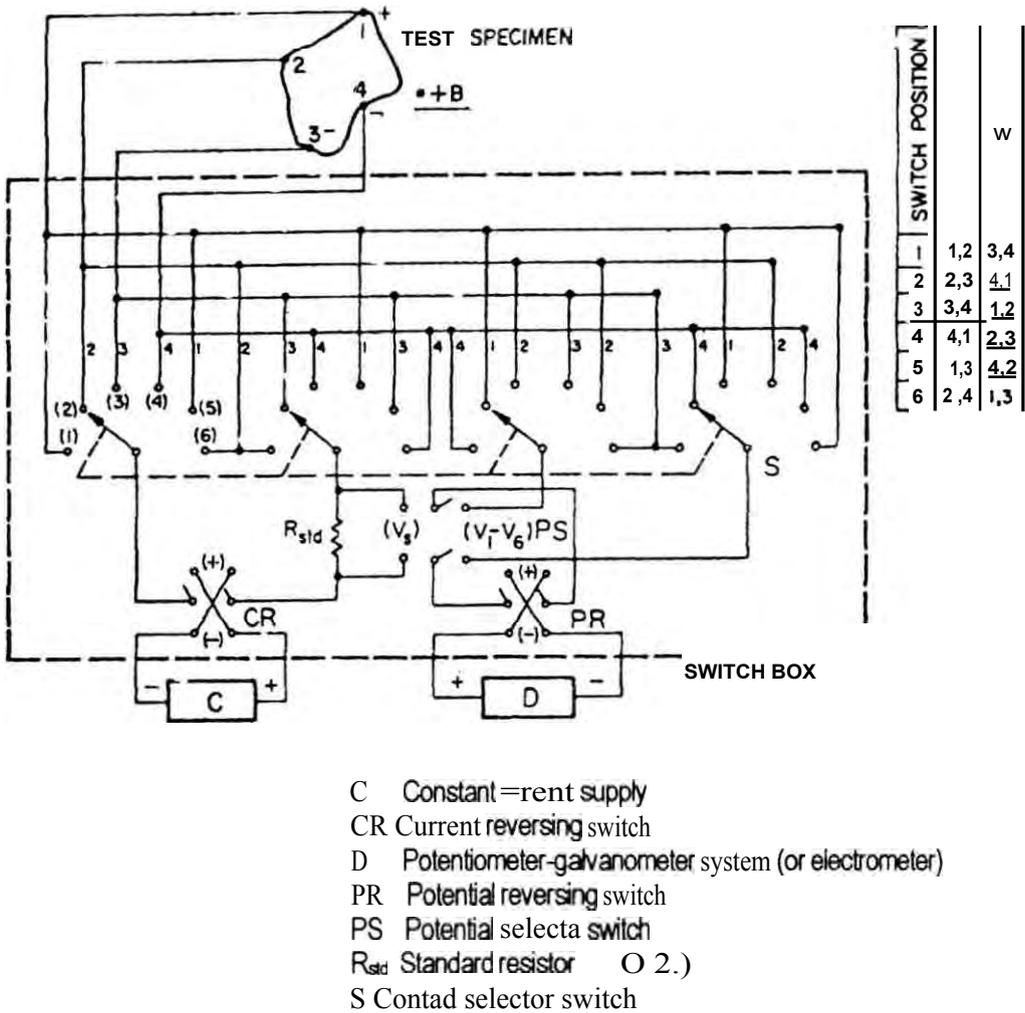


Fig. 2.14. Diagrama del sistema de medición, por Van der Pauw.

En nuestro caso la diferencia de potencial se midió empleando un **multímetro Fluke** modelo 8840-A y la corriente estabilizada se genera por una fuente que tiene ajuste desde 0.1 mA - 100 mA, construido en nuestro laboratorio; las muestras a medirse fueron de 11.1x11.9 cm y el diámetro de los electrodos fue de 0.2 cm.

Switch	$I_{ij}$	$V_I$	Sentido de $I_{ij}$	$R_{\square}$
1	AB	CD	+	1er $R_{\square}$
2	BC	DA	+	
3	CD	AB	+	2er $R_{\square}$
4	DA	BC	+	
4	DA	BC	-	3er $R_{\square}$
3	CD	AB	-	
2	BC	DA	-	4er $R_{\square}$
1	AB	CD	-	
<u>Prom.</u>				

*Tab. 2.1. Formato para la obtención de datos, a fin de medir resistencia cuadrada de una muestra conforme al esquema indicado en la fig 2.11.*

## CAPITULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

En esta sección se presentarán los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, los cuales comprenden los siguientes aspectos de las películas delgadas:

- Condiciones de fabricación
- Composición
- Morfología
- Estructura
- Conductividad eléctrica
- Transmitancia** óptica

En cada conjunto de resultados se describe, el tipo de equipo utilizado, las condiciones de operación y parámetros importantes en la obtención de los resultados correspondientes. El esquema del procedimiento desarrollado se indica en el diagrama de flujo, este se encuentra en la página siguiente.

#### 3.1. CONDICIONES DE FABRICACIÓN

Para la obtención de películas de  $ZnO$  y  $ZnO:In$  se usó la técnica del rociado **pirolítico** (TRP) ilustrado en la fig. 2.2. usando como sustrato láminas de vidrio de 2.5 cm x 7 cm (porta-objetos), cuarzo de 2.5 cm x 2.5 cm, **alumina** de 1.7 cm x 7 cm y cristales de cloruro de sodio de 2.5 cm x 2.5 cm. Fueron controlados los siguientes parámetros de fabricación:

**a) Solución pirolítica:** Las soluciones **pirolíticas** empleadas fueron las siguientes:

- Solución acuosa de acetato de zinc para obtener películas sin **dopar** y para el caso de las **dopadas** a la misma solución se le añadió  $InCl_3$ ; en esta combinación **solvente-soluto** se eliminó la presencia de precipitados añadiendo algunas gotas de ácido clorhídrico y/o ácido acético.

—Una solución "alcohólica" que en realidad es una mezcla en volumen 3:1 de etanol:agua; aquí también para obtener películas **dopadas** con Indio se le añadió Acetato de Indio a la solución, con algunos mililitros de ácido acético concentrado para eliminar la presencia de precipitados y mantener la acidez de la solución.

La concentración de las soluciones, sin **dopaje**, fueron: 0.10, 0.15, 0.20, 0.30 y 0.40 M. En el caso de las **dopadas** se mantuvo la concentración de acetato de zinc en 0.2M para las soluciones acuosas y en 0.1M para las soluciones alcohólicas.

**b) Porcentaje atómico del dopaje (han):** Para la obtención de las películas de óxido de zinc **dopadas** con indio ( $\text{ZnO:In}$ ) se añadió:

—Tricloruro de Indio a la solución acuosa, variando el porcentaje atómico en solución: 2, 4, 8, 16 y 32 % at.

—Acetato de Indio a la solución alcohólica, variando el porcentaje atómico en solución: 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 % at.

**c) Acidez de la solución (pH):** El crecimiento de las películas es influenciado por la acidez de la solución, este parámetro influye fuertemente en el crecimiento de las películas. En este trabajo se mantuvo el **pH** entre 3.74 y 4.69, considerando los criterios propuestos por F. **Caillaud** (42) para el caso de la solución alcohólica. En el caso de la solución acuosa no se determinó la acidez.

**d) Limpieza de los sustratos:** Previamente se lavó con detergente y luego fue sometido a vibración ultrasónica en una cubeta con agua destilada [**Cole-Parmer** 8850], por aproximadamente 5 a 10 **min**; el secado de las mismas se llevó a cabo con iluminación de una lámpara de 100 Watts a una distancia de 5 cm.

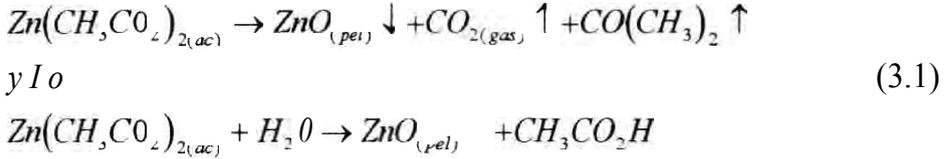
**e) Temperatura del sustrato (Ts):** Estos se calentaron en un horno tipo plancha de 2 Kw que se dispuso sobre la tobera superior del pulverizador **pirolítico** tal como se indica en la fig. 2.2. El control de la temperatura se realizó mediante una **termocupla cromel-alumel**, instalado a un controlador de temperatura Omega **CN4400**, con capacidad de control en el intervalo de 1 a 999°C, la cual involucra un sistema de control tipo **PID (point integer diferencial)** con una precisión de  $\pm 2\%$ .

Las películas de **ZnO** sin **dopar** se obtuvieron para **Ts** en el intervalo entre 210 a 440 °C; en el caso de las películas **dopadas** se trabajó a dos temperaturas: En 440 °C  $\pm 10$  °C para las soluciones acuosas y en 320 °C  $\pm 10$  °C para las soluciones alcohólicas.

Se mantuvo constante los siguientes parámetros: caudal de la solución en 1 **ml/min**, presión de aire en 50 psi y flujo de aire en 9 **l/min**.

### 3.1.1. REACCIÓN QUÍMICA (RQ)

Las películas delgadas de ZnO por la TRP se obtuvo al pulverizar una solución de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (acetato de zinc **dihidratado**) disuelto en agua destilada; el aerosol se transportó con aire sobre un sustrato caliente produciéndose en él una de las siguientes **reacciones pirolíticas** ó ambas según la ref. (25).



### 3.1.2. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS

La velocidad de crecimiento (r) de las películas se determinó midiendo el espesor y el tiempo de obtención; la medición del espesor de las películas fue realizado con un instrumento comercial **Tencor Apha-Step 200** (perteneciente a la universidad de **Uppsala** - Suecia) y por el método de la interferencia óptica del espectro de **transmitancia** obtenido con un **Monocromador RS-325 Optometric** de la **UNI** - Facultad de Ciencias Lima, Perú (7).

La fig. 3.1 muestra la gráfica **semilogarítmica** de la velocidad de crecimiento en función de  $1000/T_s$ , donde  $T_s$  es la temperatura del sustrato. Para las películas de **ZnO** obtenidas con una solución de 0.1 M se observan dos zonas marcadamente diferenciados (ver tabla 3.1 y fig. 3.1), una dependiente de la temperatura del sustrato (bajas temperaturas) y la otra independiente de este parámetro (altas temperaturas):

- Cinética, desde 210 a 270 °C. En este intervalo de temperatura, la reacción química es controlada por la temperatura del sustrato mediante la absorción y **desorción** de los **reactantes**, con una energía de activación de  $9.44 \times 10^{20}$  J (0.59 eV)
- Transporte de masa, desde 280 a 300 °C . En este intervalo de temperatura, la reacción es controlado por la cantidad de material que llega sobre el sustrato.
- **Nucleación homogénea**, desde 330 a 440 °C. Para estas temperaturas altas la reacción es independiente de la temperatura, la reacción es controlado por la difusión de los **reactantes** sobre la superficie del sustrato ó por la difusión de los productos gaseosos fuera de la superficie del sustrato (24).

MUESTRA	T, °C	TIPO DE REACCIÓN
Z005	210	cinética
Z806	270	limite cinética-transporte
Z003	280	transporte
Z805	300	transporte
Z804	330	<b>nucleación homogénea</b>
Z814	340	<b>nucleación homogénea</b>
Z803	360	<b>nucleación homogénea</b>
Z306	440	<b>nucleación homogénea</b>

Tabla. 3.1 *Intervalos de temperatura donde las reacción es controlada por la  $T_s$ , transporte y nucleación homogénea.*

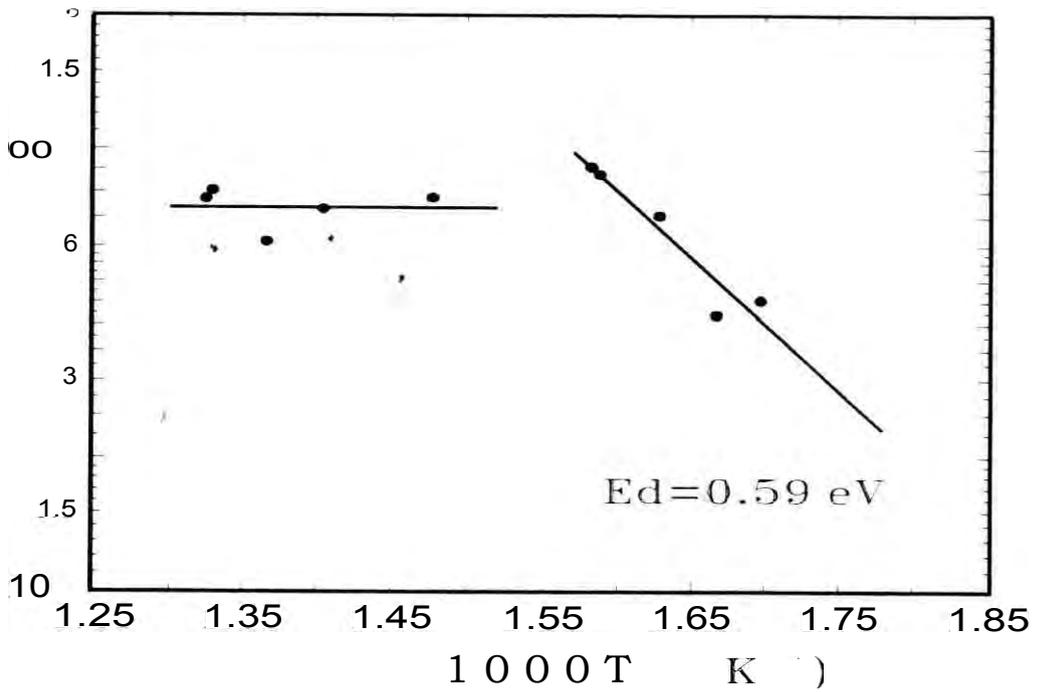


Fig. 3.1. Gráfica *semi-logarítmica* de la velocidad de crecimiento Vs  $1000/T_s$ , En el intervalo de  $540^\circ\text{K}$  a  $660^\circ\text{K}$ , tiene influencia  $T_s$ , y para temperaturas mayores de  $680^\circ\text{K}$  no existe influencia de  $T_s$ .

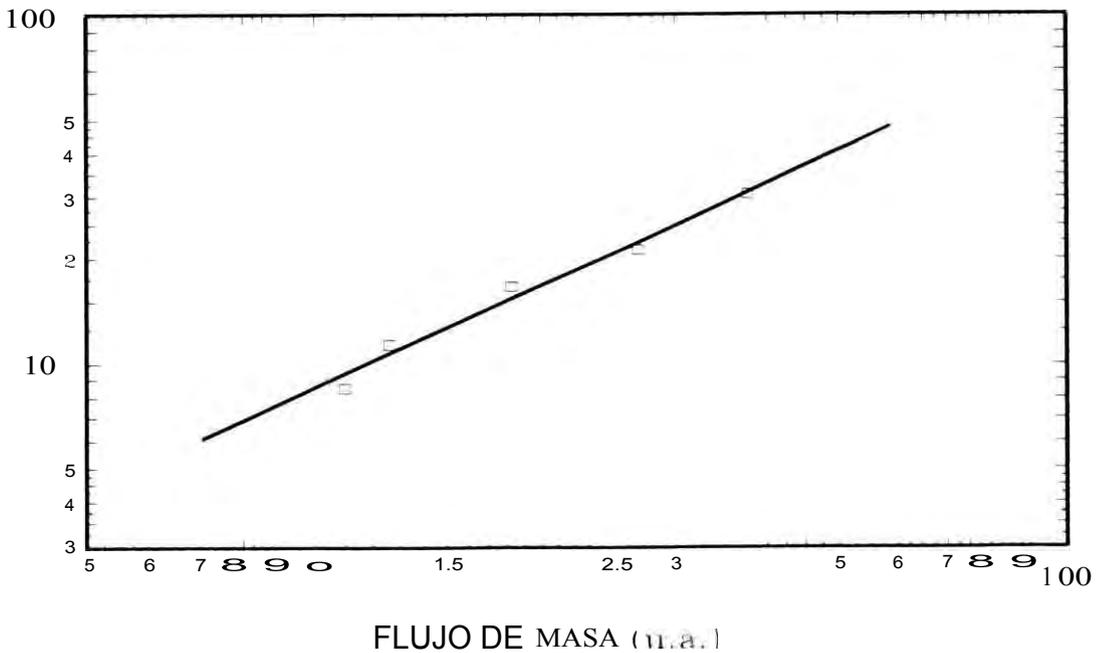


Fig. 3.2. Gráfica *logarítmica* de la velocidad de crecimiento Vs flujo de masa para una temperatura de  $613^\circ\text{K}$ , Aquí el proceso del crecimiento es controlado por el transporte de masa

Igualmente para determinar la influencia de la concentración de la solución a pulverizar en el crecimiento de las **películas**, se fabricaron **películas de ZnO** usando soluciones de concentraciones diferentes (0.1 a 0.4 M); la temperatura de obtención se mantuvo constante en 340°C. La fig. 3.2. muestra el comportamiento de la velocidad de crecimiento con el flujo de masa en la solución pulverizada, de aquí se puede deducir que el flujo de masa que llega al sustrato se relaciona con la velocidad de crecimiento según la expresión:

$$V_c \propto m^{0.9} \quad (3.2)$$

Donde:

$V_c$  es la velocidad de crecimiento

$m$  es el flujo de masa promedio

En estas condiciones la reacción es controlado por el transporte de masa.

## 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE **ZnO** ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICO y COMPOSICIÓN

En esta sección describimos los resultados obtenidos con la espectroscopia **Auger**, difracción de rayos-X, SEM, AFM, TEM y HREM. En general las películas de **ZnO** muestran una apariencia transparente y con alta resistencia eléctrica (>20 MΩ).

### 3.2.1. COMPOSICIÓN

Para determinar la composición química de las diferentes capas de crecimiento de las películas de **ZnO/vidrio**, se utilizó la espectroscopia **Auger (AES)**. Estos espectros fueron registrados con los siguientes parámetros: la energía de los electrones primarios fue 2 keV con una corriente de 3 mA, con incidencia normal sobre la muestra; la amplitud de modulación fue de 1Vp-p (voltaje pico-pico); el voltaje en el multiplicador secundario de electrones fue de 775 V. La velocidad máxima de barrido en la detección de los electrones **Auger** procedentes de la muestra fue compatible para la resolución de la líneas **MVV**, **LMM** del **Zn** y **KLL** del Oxígeno para esto la detección de la energía cinética de los electrones fue con una resolución de 1 eV/s, con 0.3 s de constante de tiempo en el amplificador **lock-in (EG&G)**.

La fig. 3.5 muestra las transiciones **Auger** para una película de **ZnO**. En ella se aprecian las transiciones **MVV** y **LMM** del **Zn** así como las transiciones **KLL** del oxígeno. También hay picos que indican la presencia de C, S y Cl. En las transiciones **MVV** se muestra los espectros en la fig. 3.6 del **Zn-puro** (muestra patrón con 99 % de pureza Art. 8780 Merck), del **ZnO** (muestra patrón oxidada) y del **ZnO/vidrio** (película delgada obtenida por **TRP**), la comparación de los espectros nos muestra que el material obtenido tiene una composición **estequiometrica** de **ZnO**.

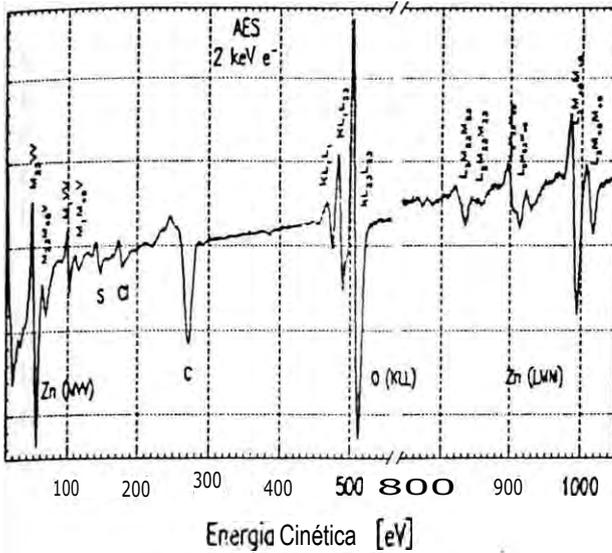


Fig. 3.5. Espectro Auger de ZnO/vidrio donde se aprecian las transiciones MVV y LMM de Zn y transición KLL del oxígeno, se observan pequeñas cantidades de C, S, y CL

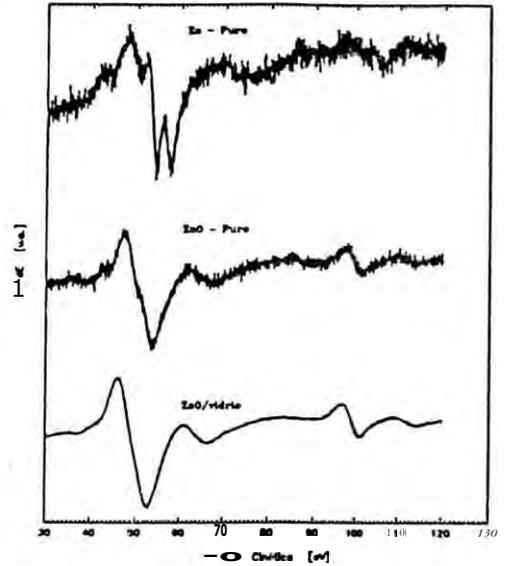


Fig. 3.6. Comparación de espectros Auger para el Zn-puro ZnO-puro muestras patrón, oxidada y k obtenido por la técnica del rociado pirólítico ZnO/vidrio donde se corrobora la formación de ZnO por esta técnica.

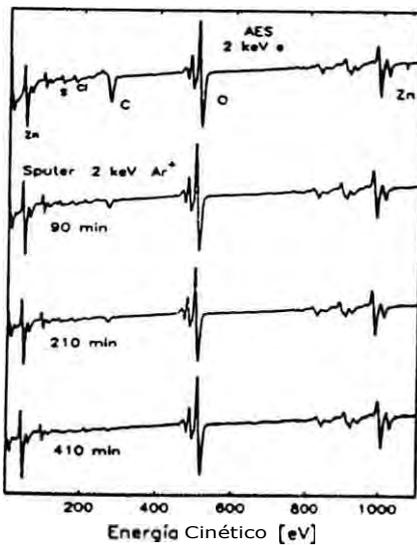
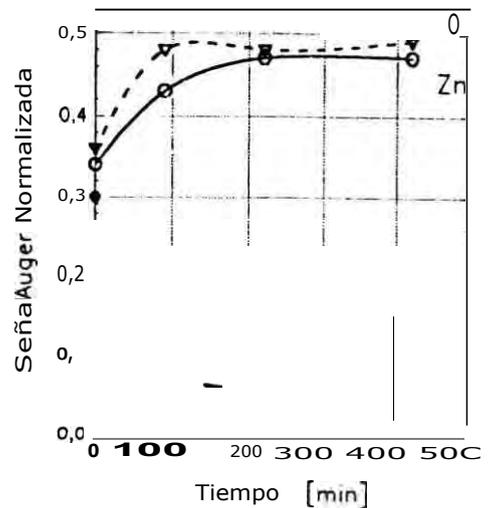


Fig. 3.7. Espectros Auger obtenidos a diferentes profundidades del ZnO/vidrio, la razón del decapado fue de 0.8 nm/min. se observa que en las capas interiores desaparece C, S y CL confirmando el crecimiento estequiométrico de las películas de ZnO.



3. Gráfica de la señal Auger normalizado. Los perfiles muestran la composición relativa con la profundidad en el ZnO/vidrio. Se observa un ligero exceso de oxígeno respecto al Zn, y el C tiende a desaparecer.

El recubrimiento fue erosionado por **sputtering** con iones de Argón para analizar la muestra a diferentes profundidades. La fig. 3.7 muestra los espectros **Auger** para diferentes tiempos de erosión 0, 90, 210, y 410 minutos, respectivamente. La fig. 3.5 sin **decapar** muestra la presencia de las transiciones **MVV** y **LMM** de **Zn**, y las transiciones **KLL** del oxígeno, también muestra la presencia de S, Cl y C. Cuando la muestra fue sometido a un decapado la intensidad de los picos de estos últimos elementos empiezan a disminuir, mas no así su intensidad de los picos de **Zn** y **O**. Este resultado se muestra en la fig. 3.8 en donde las señales **Auger** se han normalizado para los diferentes tiempos de decapado.

Estos resultados del análisis por **Auger** indican que las películas obtenidas por la **TRP** poseen aproximadamente una **estequiometría** correspondiente al **ZnO** con un ligero exceso de oxígeno y la contaminación es solamente superficial. Sin embargo a medida que penetramos hacia el interior del material la composición se acerca a la **estequiometría**.

### 3.2.2. MORFOLOGÍA

Para estudiar la morfología de las películas se utilizó las técnicas de **microscopía SEM** y **AFM**. A fin de resaltar las imágenes por microscopio de barrido, las muestras se recubrieron con una capa muy delgada de oro.

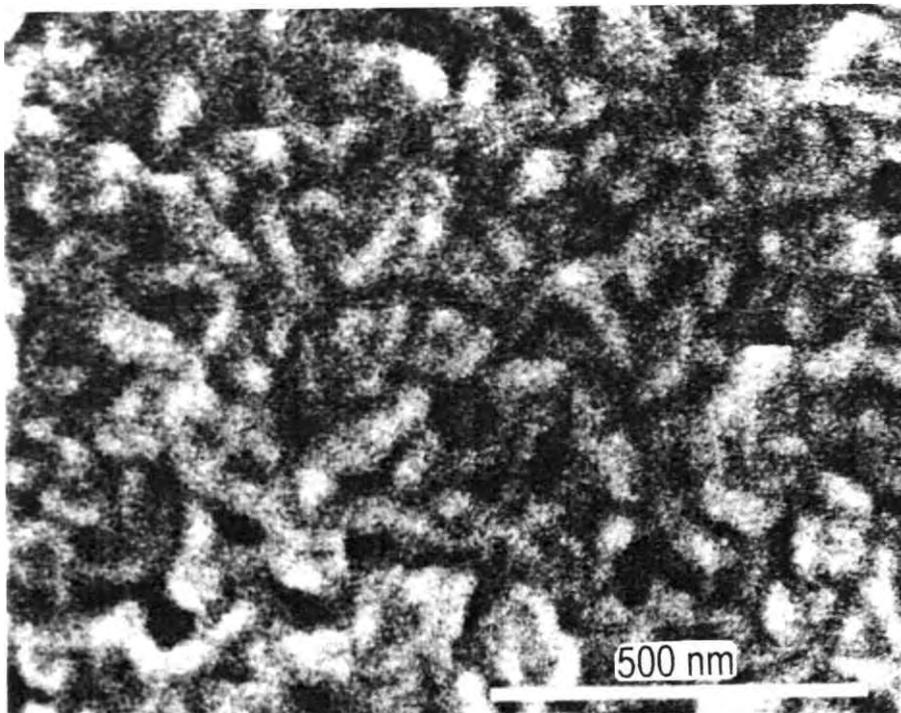
#### **Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido**

Las Figs. 3.9 a 3.11 muestran la morfología observada por medio de un microscopio de barrido (SEM) JEOL 5200, de las películas obtenidas a diferentes temperaturas de depósito  $T_s$ : 260, 330 y 400 °C.

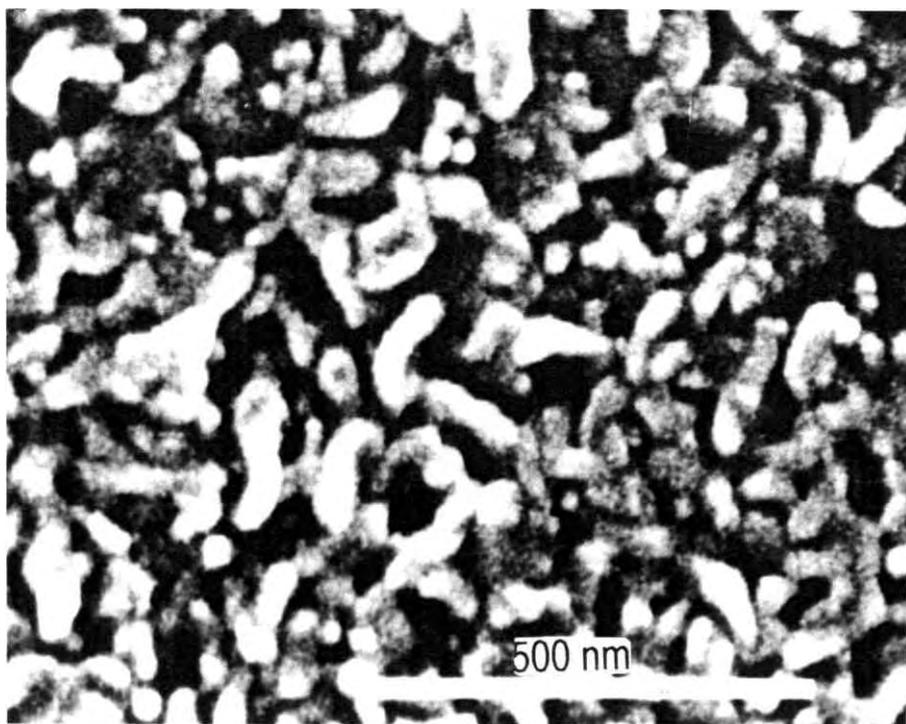
La fig. 3.9 muestra la superficie de una película obtenida a  $T_s = 260$  °C. La superficie es rugosa, con conglomerado de granos alargados en forma de arcos; los bordes no están bien definidos, y tienen una longitud promedio de 135 **nm** y un ancho de 40 **nm**; entre los granos existen espacios vacíos donde no hay material.

En la fig. 3.10 se observa la morfología de la muestra obtenida a  $T_s = 330$  °C. Aquí se observa dos formas de granos: conglomerados esféricos y conglomerados alargados en forma de arcos; los alargados en promedio tienen una longitud de 325 **nm** y un ancho de 86 **nm**. El tamaño promedio de los esféricos es de 71 **nm**, donde los granos se encuentran con bordes definidos; a esta temperatura aun se observan espacios vacíos entre los granos.

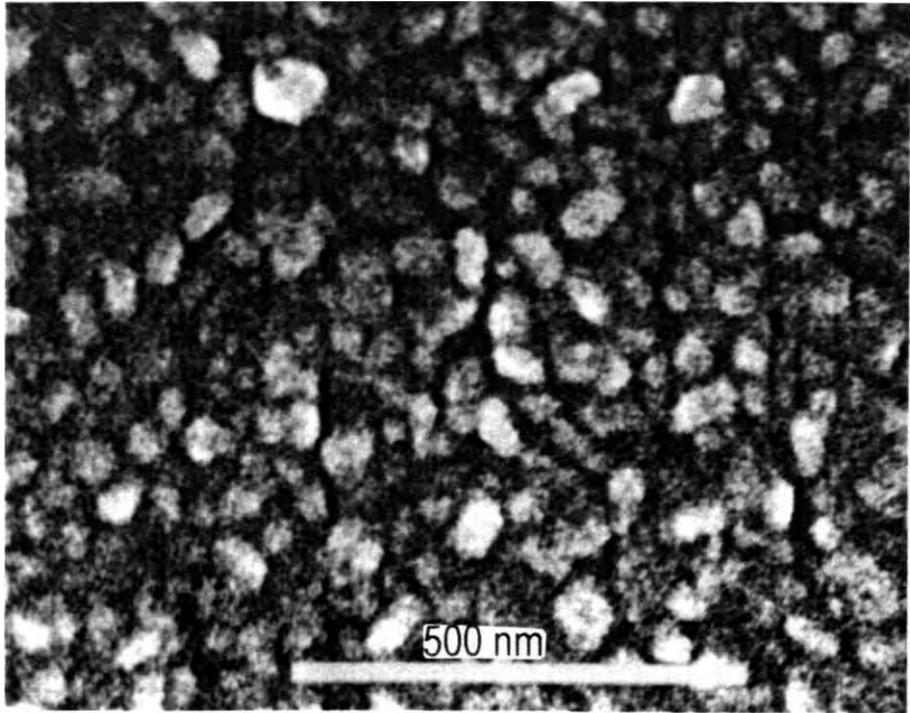
En la fig. 3.11 se observa un conglomerado de granos de formas esféricas cuyo tamaño promedio es 108 **nm**; los granos están bien definidos y el material es mas compacto.



*Fig. 3.9. Imagen SEM de ZnO/vid obtenido a 260 °C, el tamaño promedio de los granos alargados es 135 nm x 40 nm, la superficie muestra poca rugosidad y grado de cristalinidad.*



*Fig. 3.10. Micrografía SEM de la superficie de ZnO/vid, obtenida a 330°C, el tamaño promedio de los granos alargados es de 182 nm y de los granos circulares 71 nm.*



*Fig. 3.11. Micrografía SEM de ZnO/vid, obtenida a 400°C Los granos tienen forma circular y la superficie es mas compacta. El tamaño promedio de los granos es de 108 nm.*

En las microfotografías mostradas se ve una tendencia a crecer el tamaño de los granos conglomerados conforme aumenta la temperatura del depósito,  $T_s$ . Así mismo la forma de los granos varía a medida que aumenta la temperatura  $T_s$ ; en todas las muestras se nota la **coalescencia** de los granos y zonas vacías donde no hay material. El cambio de forma de granos se produce aproximadamente en el intervalo de 300 a 320 °C; para temperaturas mayores observamos que la forma de los granos son aproximadamente esféricos y hay mayor **compactidad** del material.

### **Morfología por Microscopía de Fuerza Atómica**

Las imágenes obtenidas por este instrumento **AFM**, tienen mayor resolución que el **SEM**, de modo que observamos con mejor resolución los conglomerados de granos. Las Fig. 3.12 y 3.13 muestran la morfología observada por **microscopía** de fuerza atómica donde se observa el crecimiento del tamaño de los granos, mayor uniformidad de la superficie y rasgos de **coalescencia** de los mismos cuando la temperatura de las muestras aumenta de 380 a 420°C.

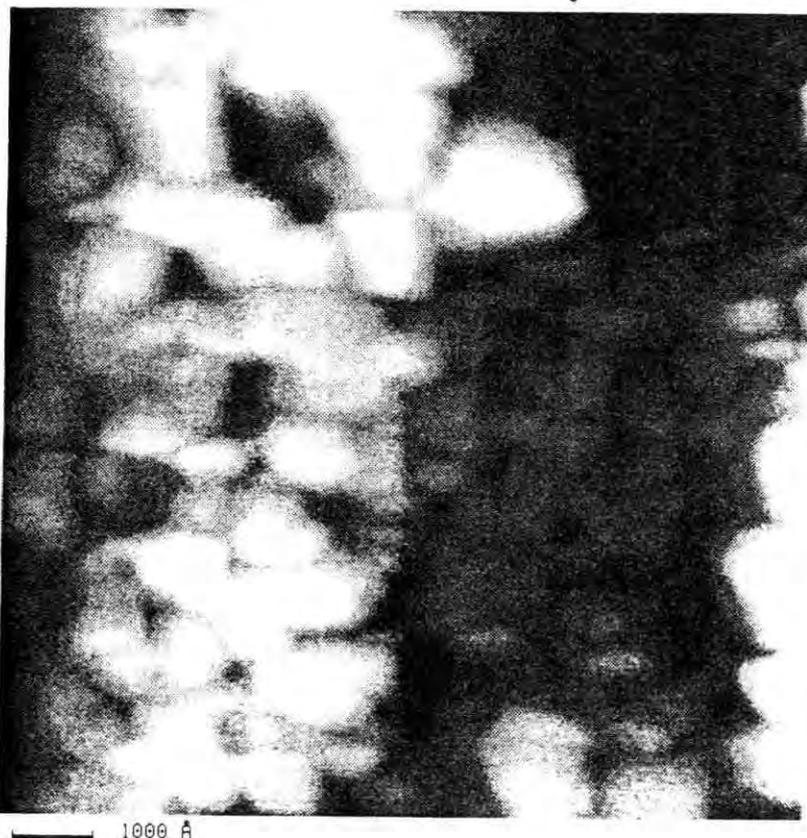
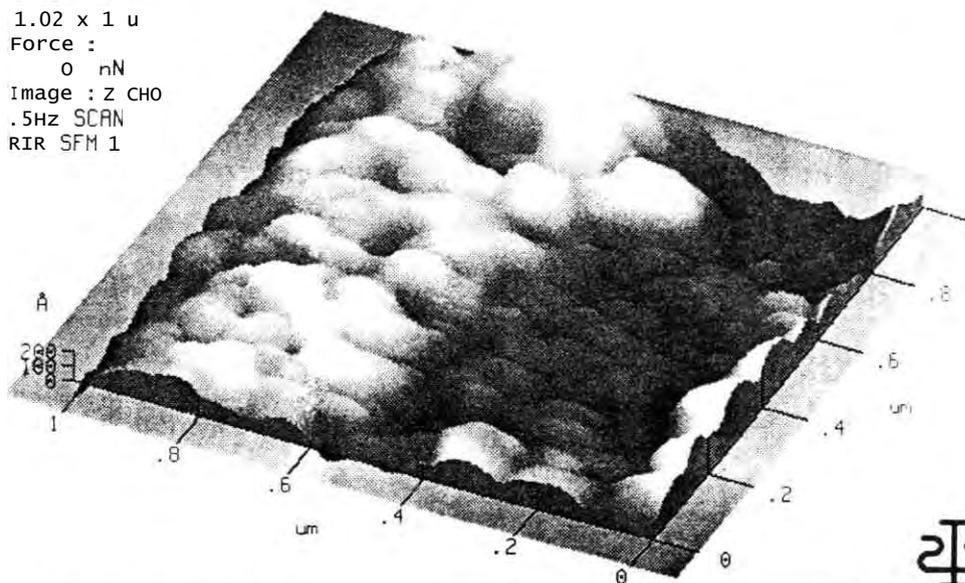
La fig. 3.12 muestra la superficie de una muestra obtenida a  $T_s = 380\text{ }^\circ\text{C}$ ; los granos son de forma esférica con diámetros que van desde 62 **nm** hasta 200 **nm**; con promedio de 100 **nm**, la superficie muestra espacios donde no hay material (zonas oscuras).

En la fig. 3.13 se observa la superficie de una muestra obtenida a  $T_s = 420\text{ }^\circ\text{C}$ , cuyo tamaño de grano en promedio es 113 **nm**, presentan una superficie regular, donde los granos son de forma esférica; se observa que hay muy pocos espacios vacíos.

En conclusión las imágenes obtenidas por **SEM** y **AFM** nos muestran una estructura de granos cuyas dimensiones y formas van cambiando con la temperatura **T<sub>s</sub>**; así mismo el material se hace mas compacto. A bajas temperaturas (**T<sub>s</sub>** < 330°C) los granos son alargados y para mayores valores de **T<sub>s</sub>** se obtienen granos mas regulares tendiendo a formas esféricas.

R95052605  
SAMPLE : 302.

1.02 x 1 u  
Force :  
0 nN  
Image : Z CHO  
.5HZ SCAN  
RIR SFM 1



R95052605  
SAMPLE : 302

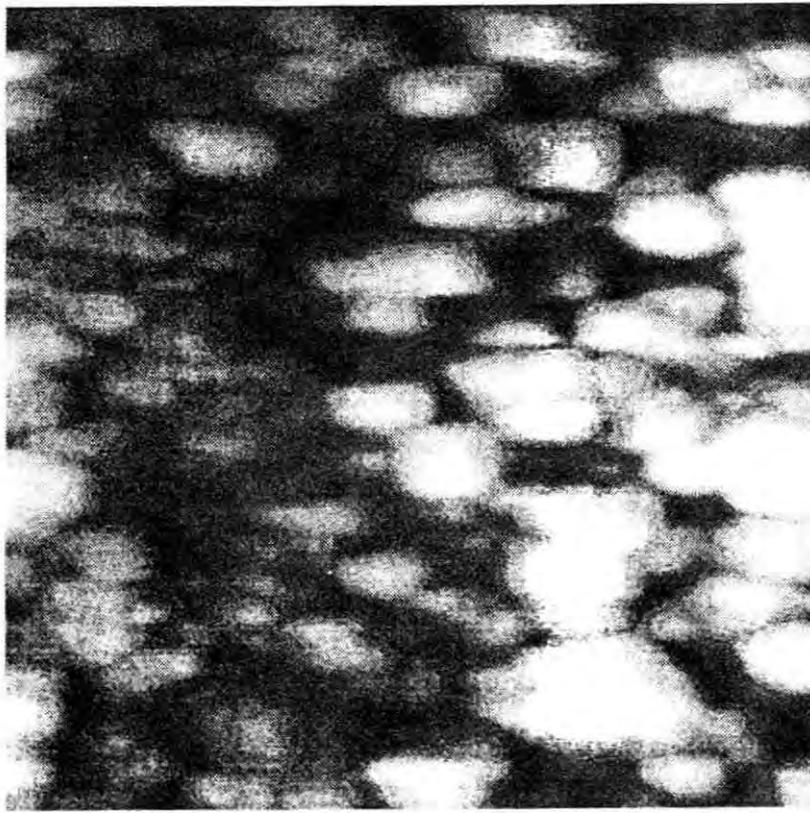
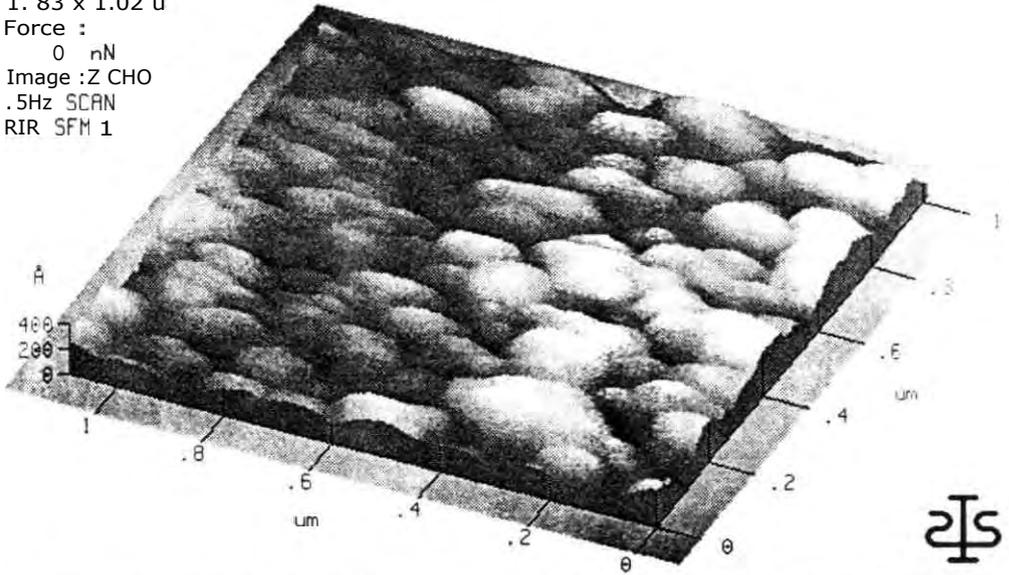
1.02 x 1 u  
Force :  
nN  
Image : 2 CH0  
.5HZ SCAN  
RIP. SFM I

450

**Fig. 3.12.** Imagen por AFM de la superficie de ZnO/vidrio obtenida a 380 °C, vemos la topografía y los granos es de forma circular con tamaño promedio de 100 nm.

R95852602  
SAMPLE : 304

1.83 x 1.02  $\mu$   
Force :  
0 nN  
Image : Z CHO  
.5Hz SCAN  
RIP SFM 1



R95052602  
SAMPLE : 304  
1.09 x 1.12  $\mu$   
Force :  
nN  
Image : 2 CHO  
.5Hz SCAN  
RIP SFM 1

500

215

**Fig. 3.13. Imagen por AFM de la superficie de ZnO/vidrio obtenida a 420 °C, la forma de los granos es de forma circular con tamaño promedio de 113 nm.**

### 3.2.3. ESTRUCTURA

La estructura del material fue estudiado por difracción de rayos-X (DRX), TEM y HREM.

#### Estructura Obtenida por Difracción de Rayos-X

Para identificar el tipo de material y la respectiva estructura cristalina de las películas obtenidas se empleó, la técnica de la difracción de Rayos-X. Se usó un difractómetro Siemens D-500 con sistema de adquisición de datos en forma digital, operando en el modo normal (montaje difractométrico de Bragg-Brentano), con una fuente  $\text{CuK}_{\alpha}$  de  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

Para obtener información de los difractogramas se llevó acabo los siguientes procedimientos:

1. Se determinó la línea de base para cada uno de los espectros para poder realizar la diferencia respectiva.
2. Cada uno de los picos se ajustaron a las curvas gaussianas. Se obtuvo una buena aproximación usando el software Microcal Origen, tal como se muestra en la fig. 3.14.

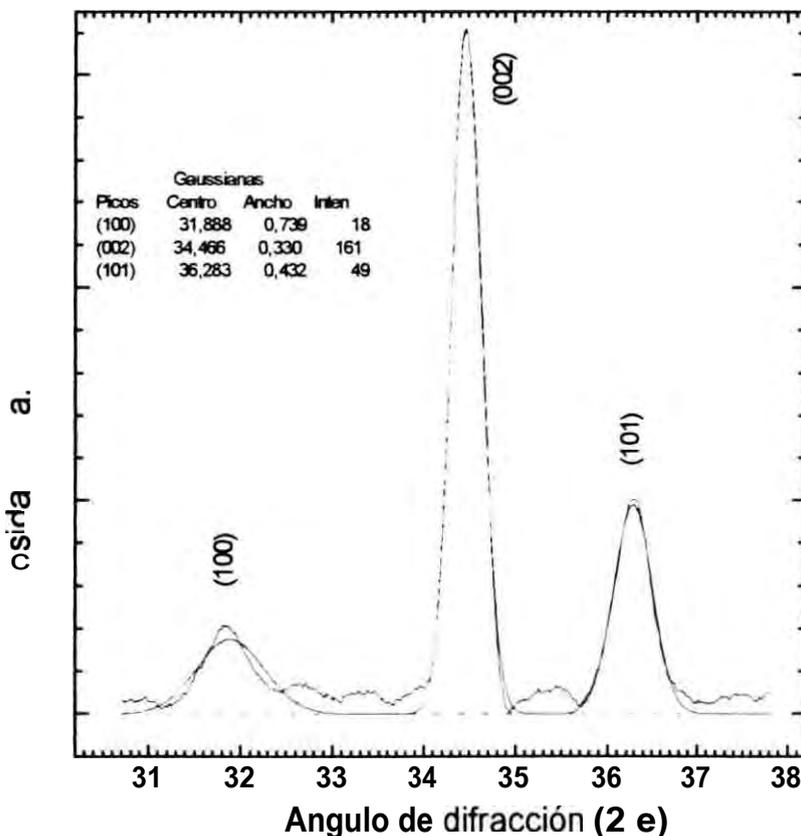


Fig. 3.14. Ajuste de los picos de difracción de rayos-X, mediante gaussianas, para determinar su posición, intensidad y ancho a media altura.

3. Con las **gaussianas** respectivas se determinó el ancho a media altura y 20 para el máximo correspondiente con buena exactitud.
4. Los cálculos de las distancias **interplanares** se realizaron con una aproximación de una milésima de  $\text{\AA}$ , gracias a que el error experimental para determinar 20 es  $\pm 0.001^\circ$  (ver apéndice 1).
5. Con el ancho a media altura de los picos y usando la relación de **Sherrer** se determinó el tamaño promedio de los granos (o cristales) en la dirección perpendicular al plano de **difracción** correspondiente.

$$D = \frac{0.92}{\cos \theta} \quad (3.3)$$

donde:  $f\hat{i}$  es el ancho a media altura expresado en radianes  
 $\hat{A}$ , en  $\text{\AA}$

6. Tomando en cuenta la altura de los picos se determinó el crecimiento preferencial asumiendo **100%** el pico mayor del espectro correspondiente y tomando como referencia un patrón de **difracción policristalino** del **ZnO**.
7. Del tamaño de los picos, también se obtuvo la **texturización**  $T_c(hkl)$  usando la definición de Barret y **Massalski** (43) de aquí también se puede determinar la orientación preferencial a partir de la siguiente relación:

$$T_c(hkl) = \frac{I_{p,hkl}}{n_k} \quad (3.4)$$

Donde:

es el tamaño de los picos obtenidos en la muestra

$I_{p,hkl}$  es el tamaño de los picos desde (JCPDS)

$n$  es el número de picos que aparece en el **difractograma**

8. Conociendo la posición de los picos (20), se determina la distancia **interplanar** correspondiente usando la ley de **Bragg**.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen} \theta_{hkl} \quad (3.5)$$

Donde:

$\lambda$  longitud de onda de rayos-X

$d_{hkl}$  distancia **interplanar** de la familia de planos  $hkl$

$\theta_{hkl}$  ángulo para el cual se produce la **difracción**

9. Comparando los resultados con las tarjetas JCPDS (No. 36 1451) se identifica el material y se le asigna los índices de **Miller** correspondientes.
10. Minimizando la relación (3.6) por iteración se determinó los parámetros de red "a" y "c".

$$d_{hkl}(a, c) - d_{\text{exp}} = \text{mínimo} \quad (3.6)$$

Donde:  $d_{hkl}(a,c)$  distancia **interplanar** teórico en función de "a" y "c"

$d_{hkl}exp$  distancia **interplanar** experimental

11. Se puede introducir un factor de corrección a la ecuación (3.6) considerando la intensidad relativa ( $I_{hkl}/I_{111}$ ). Para los cálculos que realizamos en esta trabajo, no se tomó en cuenta este último factor.

El proceso de cálculo se realiza tomando en cuenta todos los picos que aparecen en el espectro de **difracción**; para empezar se toma los valores "a" y "c" del (JCPDS). De aquí se inicia un proceso iterativo de **minimización** de la relación (3.6), de modo que los valores de "a" y "c" que hacen mínimo esta relación, son los parámetros de red encontrados para la muestra.

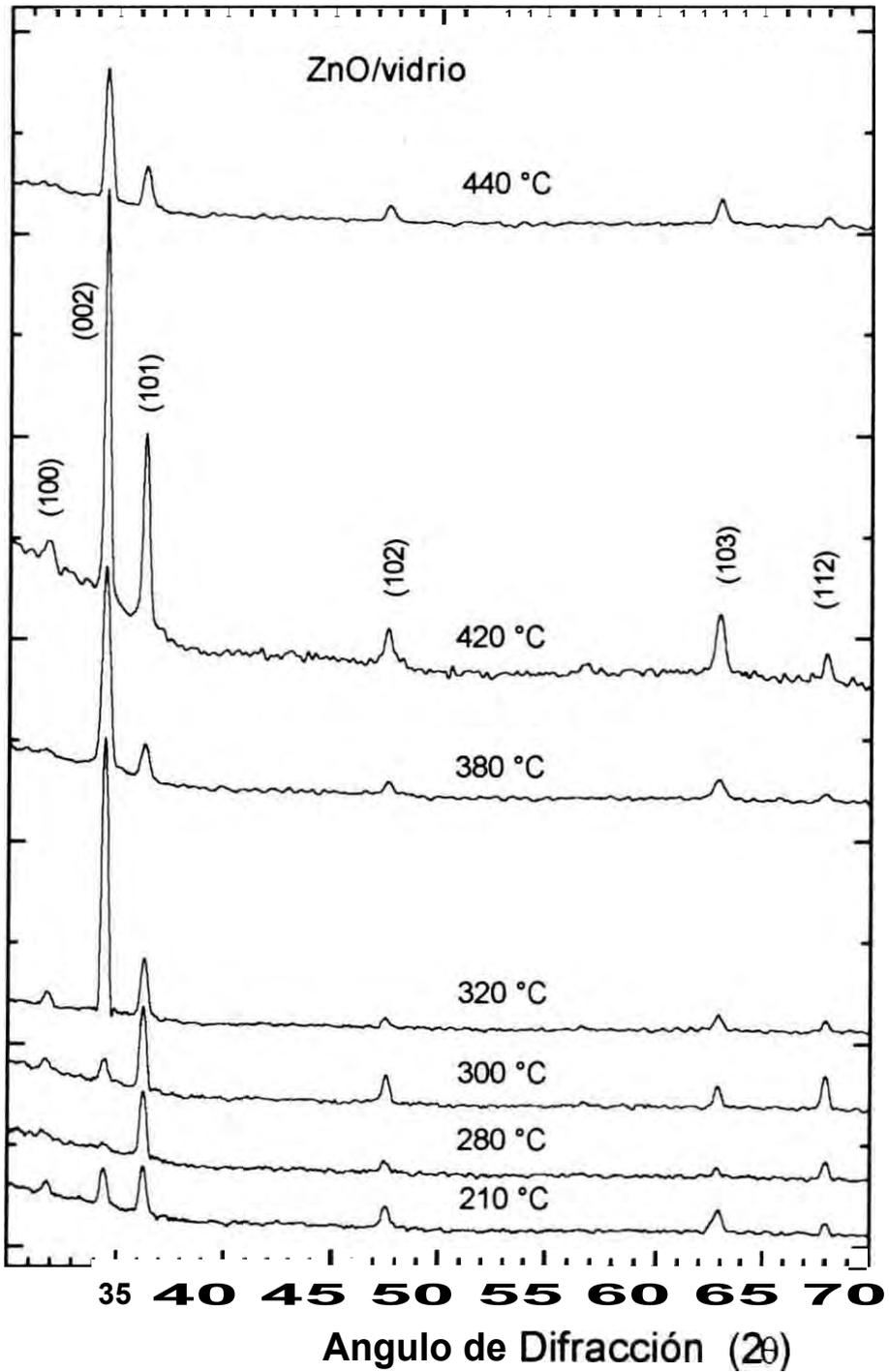
La fig. 3.15 muestra los espectros de rayos-X para películas obtenidas a  $T_s$ : 210, 280, 300, 320, 380, 400 y 440 °C. Los picos que aparecen muestran que ZnO/vidrio obtenido por la TRP poseen una estructura **policristalina** hexagonal del tipo Wurtzite (JCPDS, tarjeta 36-1451). La variación de las intensidades de los planos principales (002) y (101), con respecto a la temperatura de obtención ( $T_s$ ) muestran el crecimiento de las fases cristalinas y la **cristalinidad** de las mismas. Se observa que hay un cambio del crecimiento preferencial en el intervalo de 300 a 320°C. Hasta 300 °C se nota un crecimiento preferencial en la dirección (101) y observamos que se produce un cambio en el crecimiento preferencial en la dirección (002) para temperaturas más altas. Hay una disminución de la intensidad de los picos a 440 °C lo cual probablemente sea debido a que el espesor de la muestra disminuyó.

En la fig. 3.16. se muestra la variación de la textura en las direcciones (002) y (101) en función de la temperatura de obtención  $T_s$ ; se nota el cambio de la orientación preferencial de los cristales cuando la temperatura está al rededor de 310 °C.

La fig. 3.17 muestra la variación de los parámetros de red con respecto a la temperatura de obtención; se nota que hay una ligera variación de los mismos alrededor de 310 °C, manteniéndose casi constante para todo el intervalo de temperatura de obtención.

La fig. 3.18 muestra la variación del tamaño de grano en función de la temperatura de obtención; para ello se determinó el ancho a media altura de los diferentes planos cristalinos. Podemos concluir que no hay cambios significativos en él.

De las figuras mostradas anteriormente se ve que la estructura de las **películas** y la dirección preferencial de crecimiento es fuertemente afectado por la temperatura de obtención ( $T_s$ ).



*Fig. 3.15. Difractogramas de rayos-X de película delgadas de ZnO/vid, obtenidas a diferentes temperaturas de substrato, cambia el crecimiento preferencial entre 300 y 320 °C desde la dirección (101) a (002).*

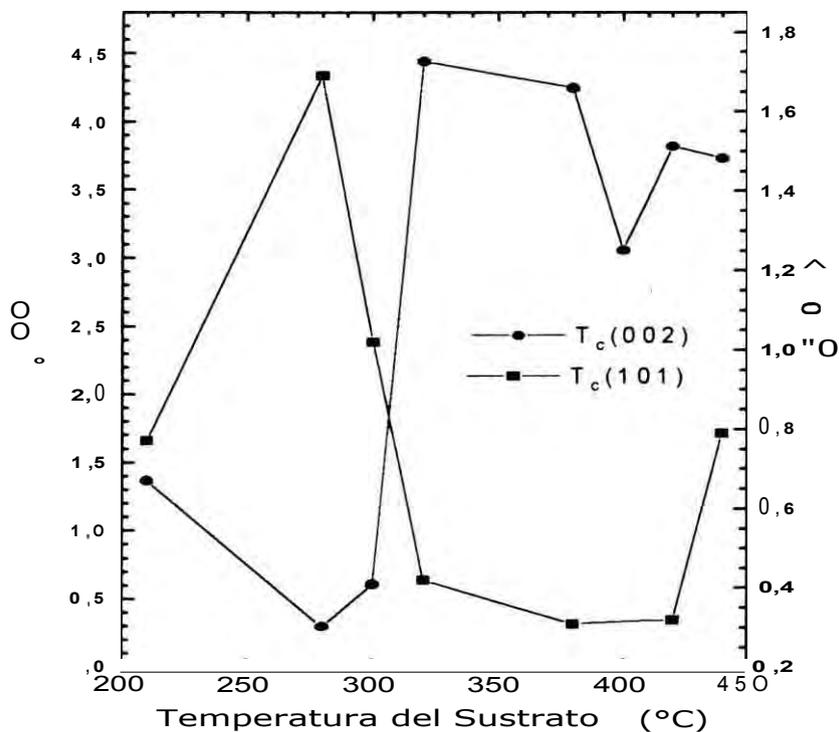


Fig. 3.16. Variación de la textura de los planos (002) y (101) con respecto a la temperatura de obtención. En 310 °C se observa un cambio de  $T_c$ .

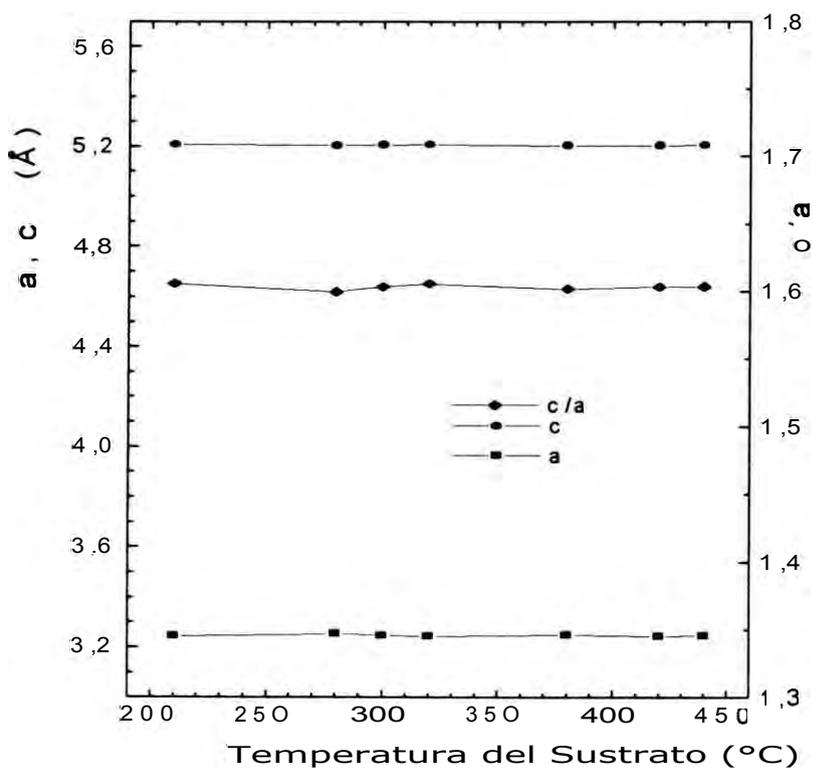


Fig. 3.17. Variación de los parámetros de red del ZnO/vid a diferentes temperaturas de sustrato hay un cambio ligero en  $c/a$  de 10°C.

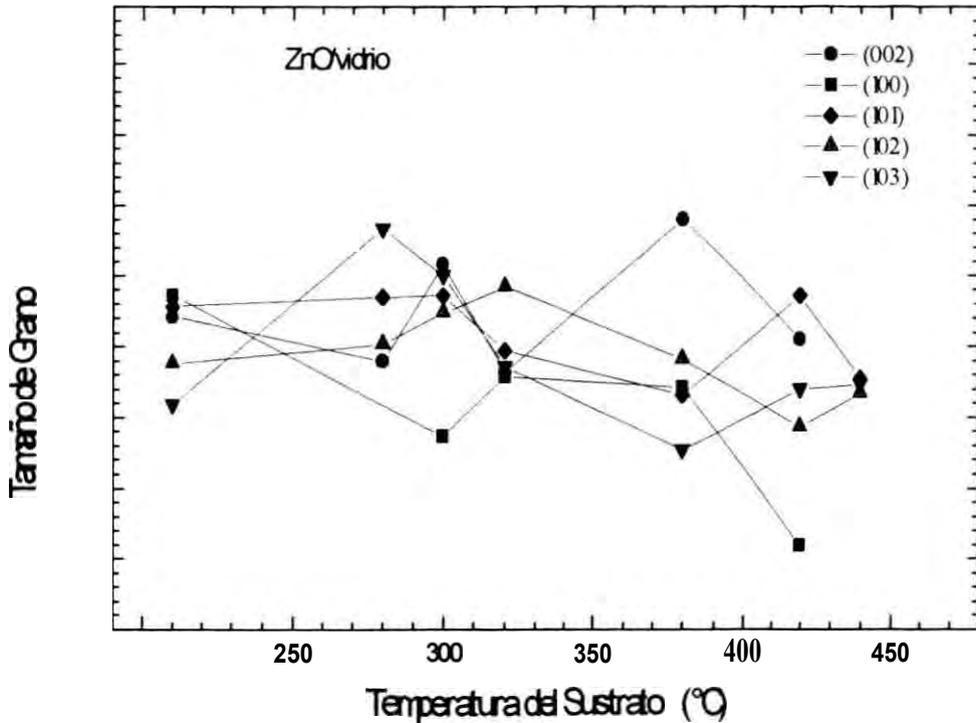


Fig. 3.18. Tamaño de grano de las película obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato se mantiene casi constante con promedio aproximado de 25 nm.

### Estructura por Microscopía Electrónica de Transmisión

También para estudiar estructura cristalina y morfología se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (perteneciente al IIM-UNAM), operando a 120 kV.

Los tamaños de grano se determinaron a partir de las micrografías; para ello se trazan líneas a lo largo de la foto. Procediéndose a la medida, con una precisión de  $\pm 0.1$  mm; luego se multiplica por el factor de escala correspondiente para obtener los tamaños correspondientes.

Para identificar la estructura del material se hizo difracción de electrones de una zona que es elegida con una apertura adecuada; la información a partir de los patrones de difracción se obtuvo por el procedimiento siguiente.

1. Se determina la constante de cámara  $C$  mediante la siguiente relación  $C=L\lambda =Rd$ ,  
Donde:  
R radio del patrón de **difracción** correspondiente a la distancia **interplanar**  $d$   
L longitud de cámara  
 $d$  distancia **interplanar**  
X longitud de onda de los electrones incidentes  
Operando el microscopio en el modo de **difracción** se determinó el patrón de **difracción** de **Au** con ello la constante de cámara; el **Au** es de uso común debido a que sus distancias **interplanares** han sido bien determinados usando otras técnicas.
2. Usando la relación siguiente  $C=Rd_{mat}$ , se determina  $d_{mat}$  (distancia **interplanar** del material estudiado). Para poder identificar el material los resultados se comparan con las tarjetas (**JCPDS**), considerando el intervalo de error.
3. La precisión con el que se puede determinar estas distancias **interplanares** es de  $\pm 0.02 \text{ \AA}$  (ver apéndice 2).

La fig. 3.19. muestra las **micrografías** de la morfología y el patrón de **difracción** para películas obtenidas a  $260^\circ\text{C}$ . Los granos son de  $4 - 12 \text{ nm}$ , con un promedio de  $8 \text{ nm}$  indicados por **flechas**, conforman conglomerados alargados de longitud promedio  $66 \text{ nm}$  y  $30 \text{ nm}$  de ancho; el patrón de **difracción** pertenece a **ZnO-policristalino**.

La Fig. 3.20 muestra la morfología de las muestras obtenidas a  $330^\circ\text{C}$ ; aquí los conglomerados observados en la figura anterior se cristalizan; en estas muestras se ven muy pocos granos pequeños alrededor de los conglomerados es decir que probablemente se produjo la **coalescencia** de los granos pequeños para formar los grandes, es decir los conglomerados cristalizaron. Se observan granos alargados en forma de arco y esféricos, estos últimos son de  $20$  a  $48 \text{ nm}$ , (en promedio de  $32 \text{ nm}$ ). Los granos alargados tienen una longitud de  $86 \text{ nm}$  y un ancho de  $34 \text{ nm}$ ; entre los bordes de los granos o en la superposición de granos se ven franjas de **Moiré**. El patrón de **difracción** pertenece al **ZnO policristalino**.

En la fig. 3.21. se observa la morfología de las muestras obtenidas a  $400^\circ\text{C}$ ; los granos miden desde  $16 \text{ nm}$  hasta  $52 \text{ nm}$ , con un promedio de  $34 \text{ nm}$ . Presentan una mayor **crystalinidad** en comparación de las muestras obtenidas a  $260^\circ\text{C}$  y en la superposición de granos se observan franjas de **Moiré**, estas se indican por flechas.

En las muestras observadas vemos una tendencia del crecimiento de los granos a medida que aumenta la temperatura del substrato, a mayor temperatura los granos son mejor **definidos** donde cada vez hay menor espacio vacío entre los granos. La forma de los granos cambia de la forma alargada a esférica alrededor de  $320^\circ\text{C}$ .

Los cálculos correspondientes a la **difracción** de electrones se encuentran en el apéndice 3.

## Estructura por Microscopía Electrónica de Alta Resolución

Para estudiar la **crystalinidad** de las muestras, los bordes de grano y distancias entre planos atómicos se utilizó el microscopio electrónico de alta resolución (**JEOL - 4000EX** perteneciente al **IFUNAM**) operando a 400 kV ( $X= 0.164 \text{ \AA}$ ). La información de las **microfotografías** se obtuvo del siguiente modo:

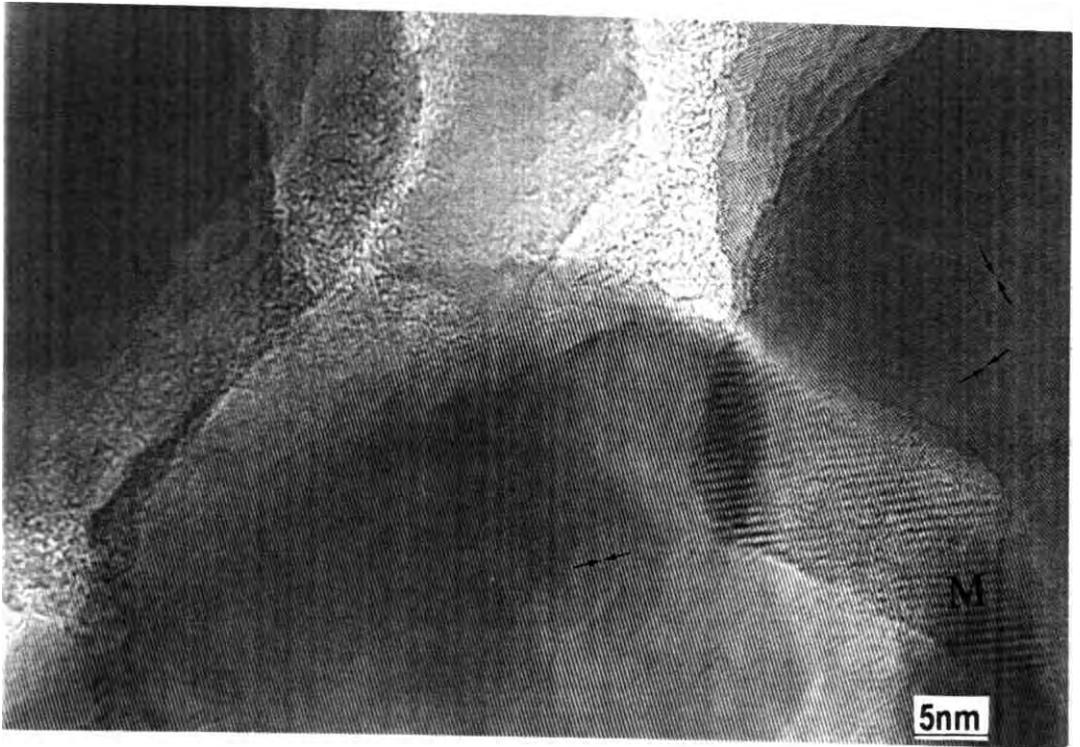
1. Se miden las distancias **interplanares** (líneas ó sucesión de puntos) directamente en el negativo con una precisión de  $\pm 0.1 \text{ nm}$  ver figs. 3.22 a 3.25; luego se multiplica por el factor de escala correspondiente para determinar la dimensión real.
2. Se comparan los resultados con las tarjetas **JCPDS**, para su identificación correspondiente y asignarle los índices de millar a la dirección del conjunto de planos observados en la **microfotografía**.

La fig. 3.22. es la **microfotografía** de una muestra obtenida a 330 °C, en la cual vemos planos cristalinos sobre los granos, bordes de grano y en la unión de granos. Las direcciones (100) y (101) que se observan pertenecen al **ZnO policristalino**, también vemos bandas de **Moiré** señalado con la letra M, esto ocurre en la superposición de granos con forma laminar, siendo el material de forma laminar en esta zona. En la unión de granos cambia la dirección del crecimiento de los planos atómicos.

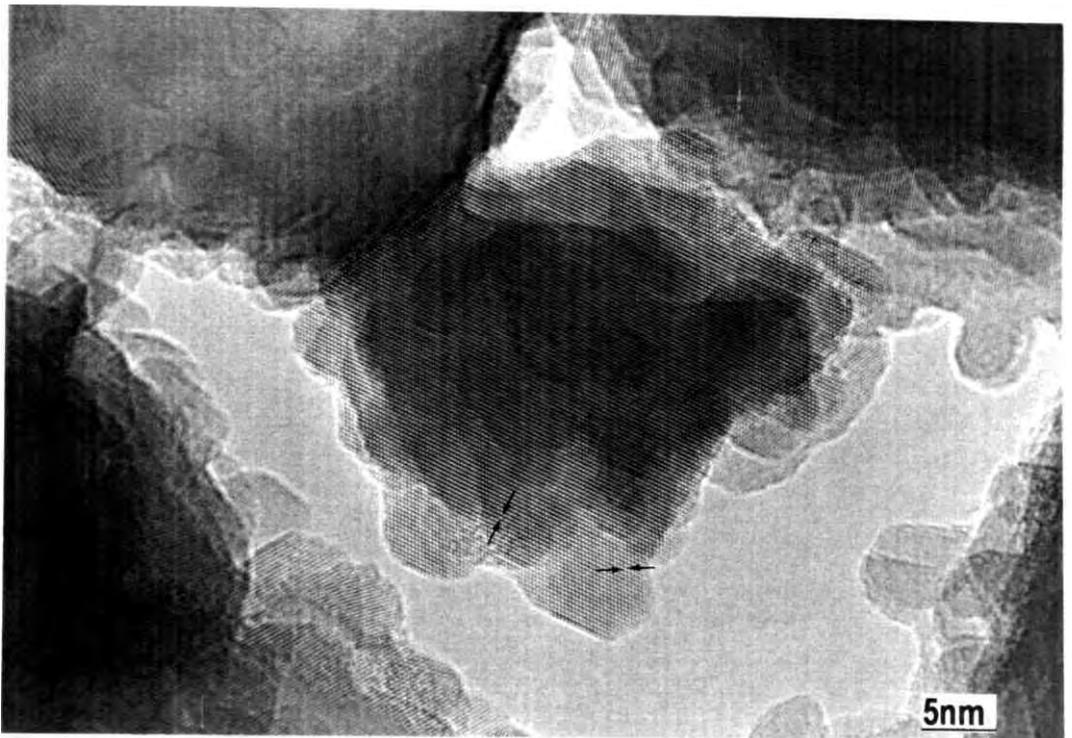
La fig. 3.23 muestra la morfología de una muestra obtenida a 330 °C donde vemos la formación de un conglomerado conformado por granos pequeños de forma hexagonal cuyos tamaños varían desde 3 a 6 **nm**; tanto los granos pequeños así como el mismo conglomerado están conformados por planos cristalinos en las direcciones (101) y (100), éstas se encuentran limitadas por las flechas. En la unión de los conglomerados de granos la dirección de los planos cambia; en algunas zonas vemos columnas de átomos que no forman un hexágono ya que el ángulo medido es **65** grados.

Las fig. 3.24 y 3.25 muestran la formación de las fronteras de grano para una temperatura de obtención de 390 °C. Los planos continúan en ambos granos solamente desviándose en la frontera del grano; probablemente exista una fuerza de compresión entre los granos durante el crecimiento es por eso que vemos torcidos los bordes de grano, esta zona se ha marcado por una flecha ancha. La dirección de los planos atómicos es (002)

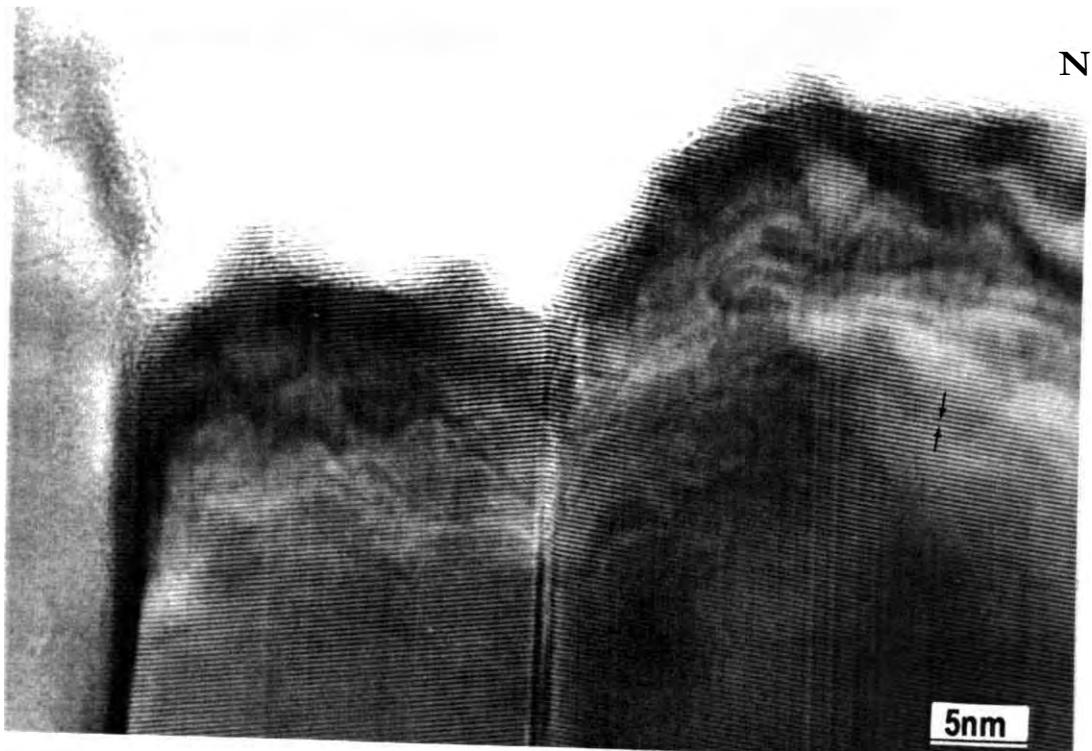
En la tabla 3.2 se compara los tamaños de grano obtenidos para el caso de las **películas sin dopar**.



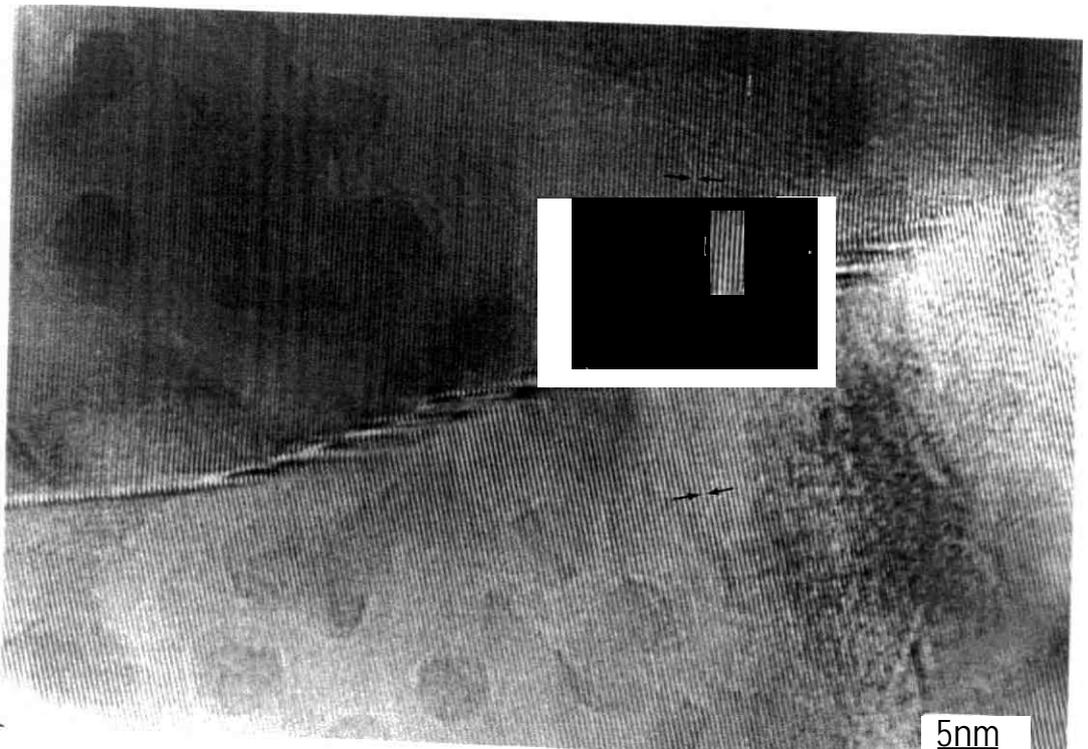
*Fig. 3.22. Micrografía HREM de ZnO/vidrio con una amplificación de 600 kX, vemos la cristalinidad de los granos, franjas de Moiré para la muestra obtenida a 330°C*



*Fig. 3.23. Micrografía HREM de ZnO/vidrio con amplificación de 600 kX, vemos la formación de conglomerado de granos, desde la coalescencia de granos pequeños cristalinos. para la muestra obtenida a 330°C*



*Fig. 3.24. Micrografía HREM de ZnO/vidrio con amplificación de 800 kX, vemos la unión de granos, con cambios en la dirección, la muestra fue obtenida a 390°C*



*Fig. 3.25. Micrografía de ZnO/vidrio con amplificación de 800 kX, la zona torcida es el borde de grano. la muestra fue obtenida a 390°C*

Técnica Temp. Sustrato (°C)	X-RAY	AFM	SEM	TEM	Tipo de grano
210	21-37 27				Intervalo Promedio
260		40x135		4-12 8 30x66	Gran. Alargados
280	18-33 26				
300	19-32 27				
320	23-31 27				
330			86-325 182 71	20-48 32 34x86	
380	12-24 20	62-200 100			
400	38-208 80	16-52 34			
420	19-29 24	69-206 113	52-243 *91	30-140 *66	
440	11-28 22		66-302 *96	40-140 *83	

Tabla No 3.2. Comparación del tamaño de grano obtenido por las diferentes técnicas para las **películas** obtenidas a diferentes temperaturas de depósito. Las unidades están en **nm**.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ZnO DOPADAS CON INDIO

Para obtener las películas **dopadas** con In se le añadió a la solución de acetato de Zinc la sal de **Tricloruro** de Indio ( $\text{Cl}_3\text{In}$ , 99.9 % Aldrich Chemical Company Inc.); también se utilizó el Acetato de Indio ( $\text{In}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ , 99.99%, Stream Chemicals - USA). Para lograr **dopar** las películas.

El porcentaje atómico del **dopaje** en solución se calcula con la siguiente relación.

$$\left( \frac{\text{In}}{\text{Zn}} \right)_{\text{at}} = \frac{M_{\text{dop}}}{M_{\text{Zn}}} \frac{V_p}{V_{\text{sol}}} \quad (3.7)$$

Donde:

$(\text{In/Zn})_{\text{at}}\%$	Es el porcentaje atómico de indio con respecto a zinc
W	Peso del <b>Tricloruro</b> de Indio ó Acetato de Indio
$M_p$	<b>Molaridad</b> a preparar de la solución de acetato de zinc
$V_p$	Volumen a preparar de la solución de acetato de zinc
$M_{\text{dop}}$	Peso molecular de cloruro de indio ó Acetato de Indio

A continuación se presenta los resultados obtenidos respecto a los parámetros de fabricación, crecimiento, composición química, morfología, estructura y propiedades eléctricas de las **películas** obtenidas.

#### 33.1. PARÁMETROS DE OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS.

Se tiene el resumen de las condiciones de obtención de las **películas dopadas** con In en la tabla No 3.3.

Parámetros	Solución acuosa	Solución alcohólica
Solvente	Agua <b>tridestilada</b>	(Etanol/Agua <b>tridestilada</b> ): 7/1
<b>Soluto</b>	Acetato de Zinc	Acetato de Zinc
Concentración	0.2 M	0.1 M
<b>dopante</b>	<b>Tricloruro</b> de Indio	Acetato de Indio
$T_s$	440 °C	320 °C
$\%(\text{In/Zn})$	0,2.4.8,16y 32%	0,0.5,1, 1.5.2.3,4,5,6, 7y 8%
Flujo de aire	8 <b>lts/min</b>	8 <b>lts/min</b>
Presión de aire	50 psi	50 psi
Tiempo de <b>pulv.</b>	4.5 - 9.5 <b>min</b>	10 - 30 <b>min</b>
Espesores obtenidos	87 - 300 <b>nm</b>	215 - 1200 <b>nm</b>
Substratos	Vidrio. Cuarzo y <b>Alumina</b>	Vidrio. Cloruro de Sodio
<b>pH</b> de la Solución	No se determinó	3.7 - 4.9

Tabla. 3.3. Resumen de los parámetros de fabricación de las **películas dopadas**

Para la obtención de películas **dopadas** se utilizó:

- Solución acuosa de Acetato de Zinc **dopado** con **Tricloruro** de Indio ó
- Solución alcohólica de Acetato de Zinc **dopado** con Acetato de Indio. (denominamos como solución alcohólica a una relación de mezcla en volumen 3:1 de etanol:agua). Se usó etanol absoluto p.a.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Merck

### 3.3.2. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS

La velocidad de crecimiento se determinó mediante el cociente entre el espesor y el tiempo de obtención de cada muestra.

La fig. 3.26 muestra la velocidad de crecimiento con respecto al **dopaje** (al porcentaje atómico), obtenidos para soluciones acuosas; observamos que esta luego de una disminución inicial se incrementa a medida que aumenta el **dopaje** (intervalo de 2 a 8 %). Para **dopajes** mayores se mantiene aproximadamente constante. Para hallar la velocidad de crecimiento se determinó el espesor usando las técnicas de **Alpha step** y **RBS**.

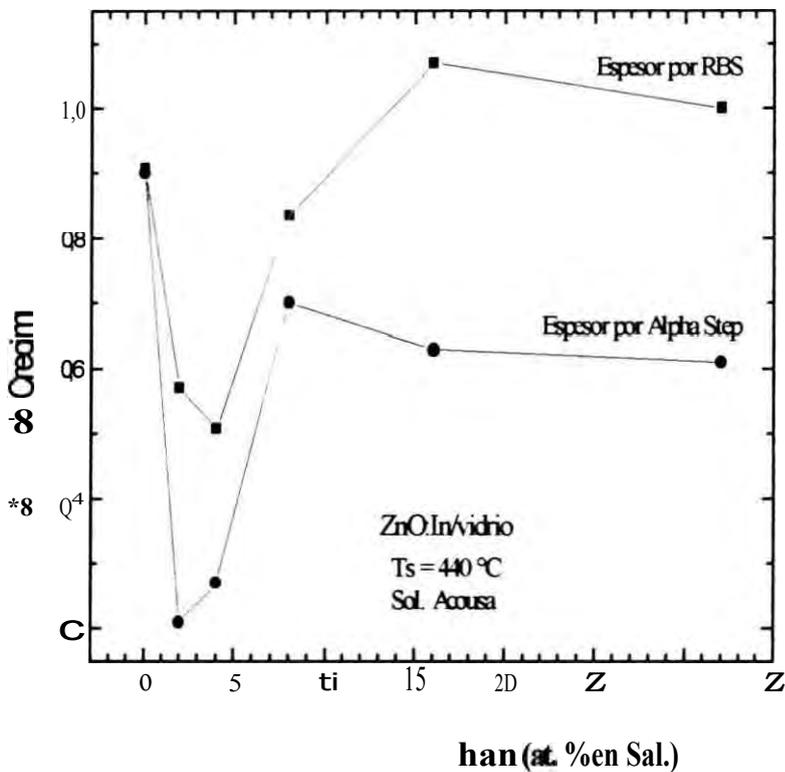


Fig. 3.26. Velocidad de crecimiento [s. porcentaje de **dopaje**. De películas obtenidas desde solución acuosa, el espesor fue determinado por **RBS** y **Alpha step**.

En la Fig. 3.27 Se observa que la velocidad de crecimiento aumenta a medida que se incrementa el **dopaje** para el caso de las muestras obtenidas usando la solución alcohólica, manteniéndose esta tendencia para el intervalo de 0.5 a 8%. Podemos aproximar esta relación a un comportamiento lineal, según se indica en la fig. 3.27.

Comparando con las muestras no **dopadas** (fig. 3.26) la velocidad de crecimiento disminuye; esto es probablemente debido a que en la solución para obtener películas **dopadas** hay interferentes cinéticos que disminuyen la reacción **pirolítica**.

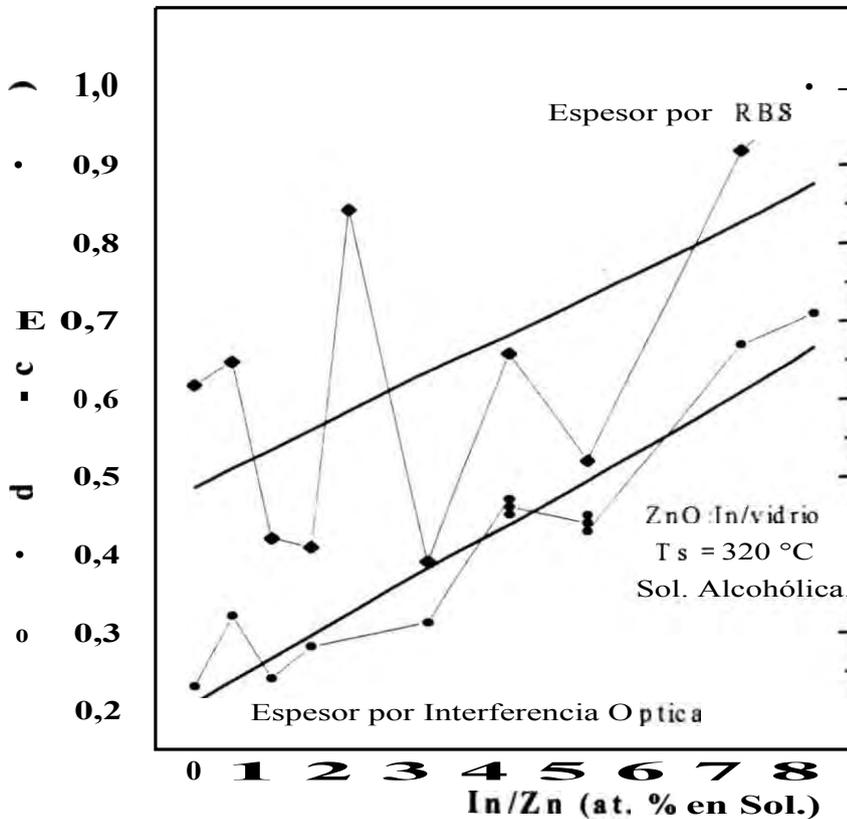


Fig. 3.27. Velocidad de crecimiento *V*s. porcentaje de *dopaje*. De películas obtenidas desde solución alcohólica, el espesor fue determinado por RBS y *Alpha step*, la relación es lineal.

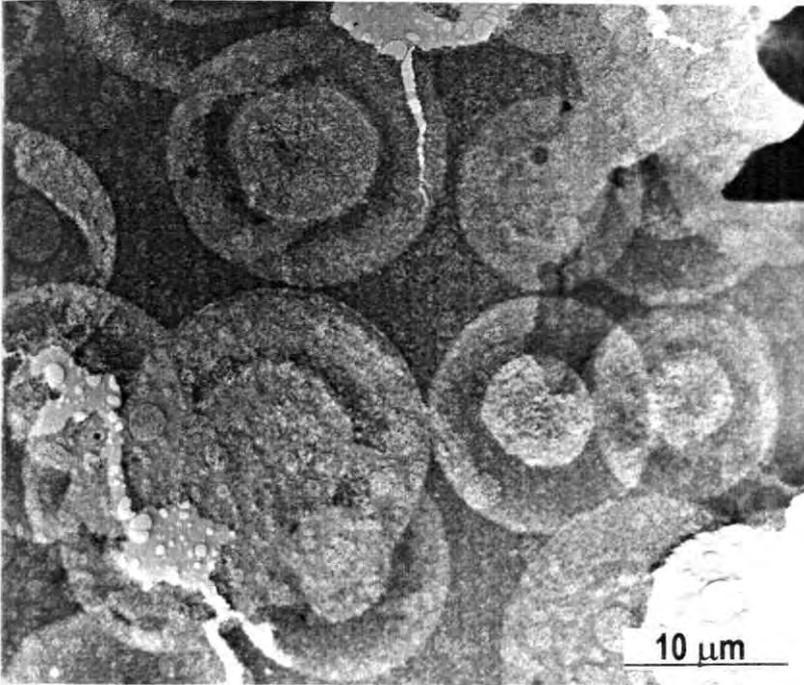
En la fig. 3.28 vemos **micrografías** obtenidas por SEM y TEM de la expansión de las gotas pulverizadas de la solución acuosa, así como la superposición de las mismas, cuando **interactúan** con el substrato caliente. Las gotas al llegar a la superficie del **substrato impactan** distribuyéndose el material (sal, **sal+dopante**) en forma de disco, tal como se muestra en las **microfotografías**, obtenidas por SEM y TEM, cuyo diámetro es  $\approx 20 \mu\text{m}$ . En la parte interna de las gotas se observa granos desde  $80 \text{ nm}$  hasta  $500 \text{ nm}$ , regularmente distribuidos con mayor cantidad de material en los bordes de las gotas (fig. 3.29).

La presencia de la expansión de gotas se registra en todas las muestras obtenidas usando solución acuosa; esto indica que las condiciones de crecimiento de las películas **dopadas**, obtenidas a partir de la solución acuosa, cambia fuertemente los parámetros cinéticos de la reacción para cada porcentaje del **dopaje**, en comparación con los no **dopados**, tal como se observo con los cambios en la velocidad de crecimiento (figs 3.26 y 3.27).

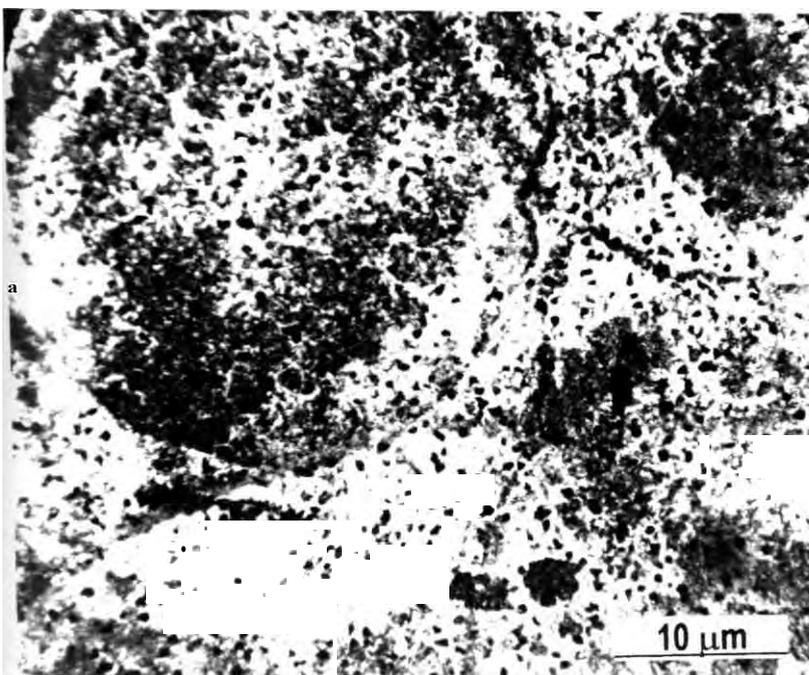
En el caso de películas obtenidas usando solución alcohólica no se observan las estructuras circulares sobre el substrato, probablemente debido a que el alcohol es mas volátil que agua de modo que los parámetros cinéticos de la reacción son mas favorables; se obtiene una mejor distribución del material sobre el substrato ya que se observa uniforme la superficie de las películas.



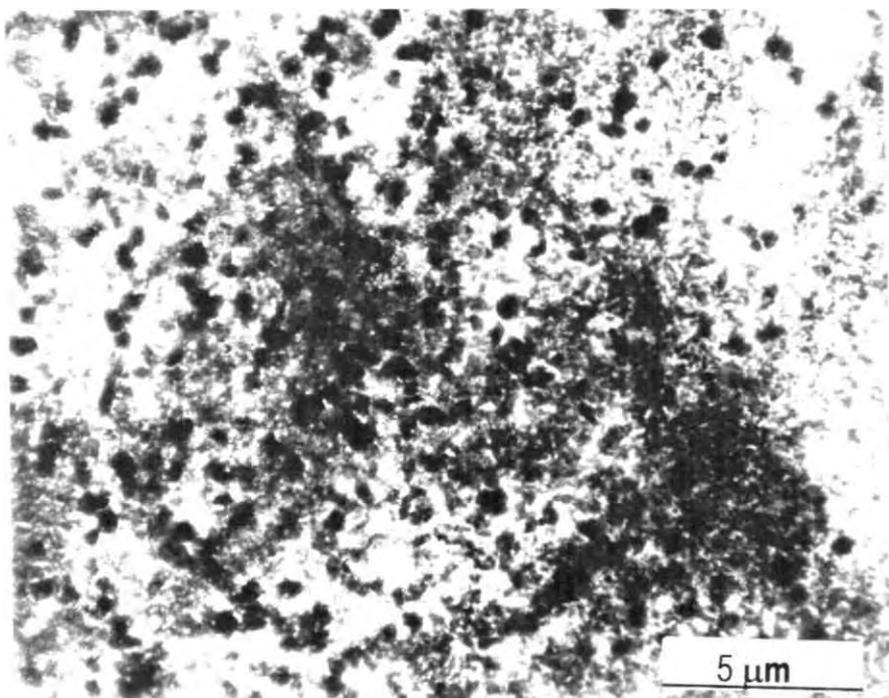
*Fig. 3.28-a. Micrografía SEMI de una película obtenida con 2% de dopaje, el tamaño de la expansión de las gotas varía desde 11.5 a 20  $\mu\text{m}$ , con promedio de 18  $\mu\text{m}$ .*



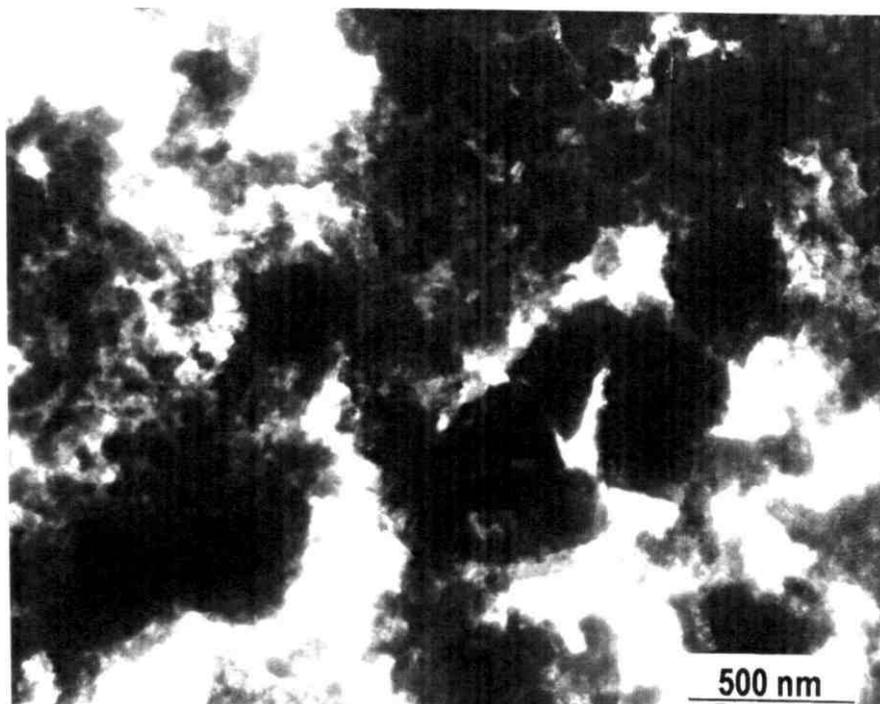
*Fig. 3.28-b. Micrografía TEM de una película obtenida con 4% de dopaje, el tamaño de la expansión de las gotas varía desde 12 a 19.5  $\mu\text{m}$ , con promedio de 15  $\mu\text{m}$ .*



*Fig. 3.28-c. Micrografía TEM de una película obtenida con 8% de dopaje, el tamaño de la expansión de las gotas varía desde 15 a 29  $\mu\text{m}$ , con promedio de 15  $\mu\text{m}$ , a esta mayor amplificación se notan los conglomerados de granos.*



*Fig. 3.29-a. Micrografía TEM de una película obtenida con 8% de dopaje, el tamaño de los conglomerados en el interior de la expansión de las gotas es 131m.*



*Fig. 3.29-b. Micrografía TEM de una película obtenida a 8 % de dopaje, a esta amplificación vemos con mas detalle los conglomerados de granos en el interior de la expansión de gotas, el tamaño varia desde 80 a 500 nm*

### 3.3.3. COMPOSICIÓN

Para determinar la composición atómica de las películas de ZnO:In se utilizó las técnicas siguientes: EDS, RBS, DRX, Difracción de electrones y HREM.

En la fig. 3.30 se observan los espectros de la composición elemental obtenidas por EDS correspondiente a las películas obtenidas sobre sustratos de vidrio usando solución acuosa; observamos el crecimiento sistemático del pico de In para las películas obtenidas con dopajes atómicos de 2, 4, 8, 16 y 32 % en solución; los elementos Si, Ca, K, Na, Mg, y parte de Oxígeno pertenecen al sustrato de vidrio. Los picos de Ca y K que son del sustrato interfieren para poder cuantificar con mayor precisión el pico de Indio. Las cantidades en porcentaje atómico se determinó usando la corrección debido a la absorción fluorescente de rayos-x considerando el número atómico (ZAF) los valores numéricos se encuentra en la tabla No. 3.4.

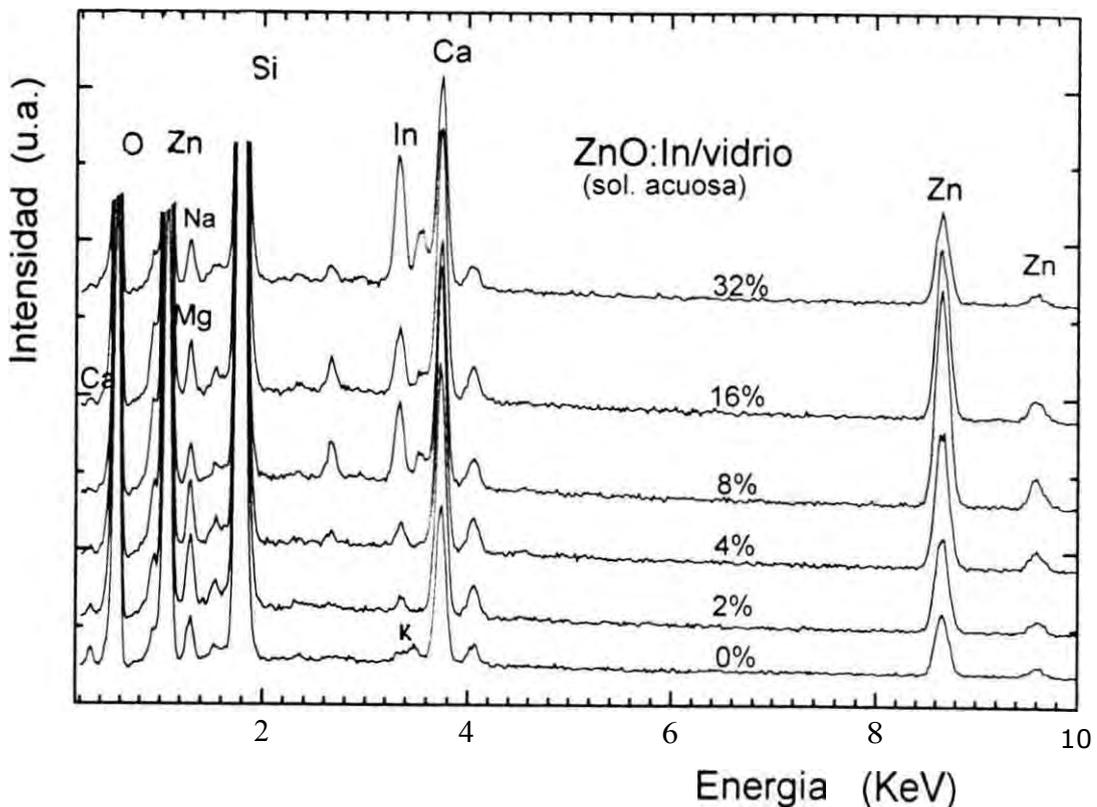


Fig. 3.30. Espectros EDS obtenido desde ZnO:In vidrio. vemos el incremento sistemático del dopante Indo a medida que aumenta el dopaje atómico en solución.

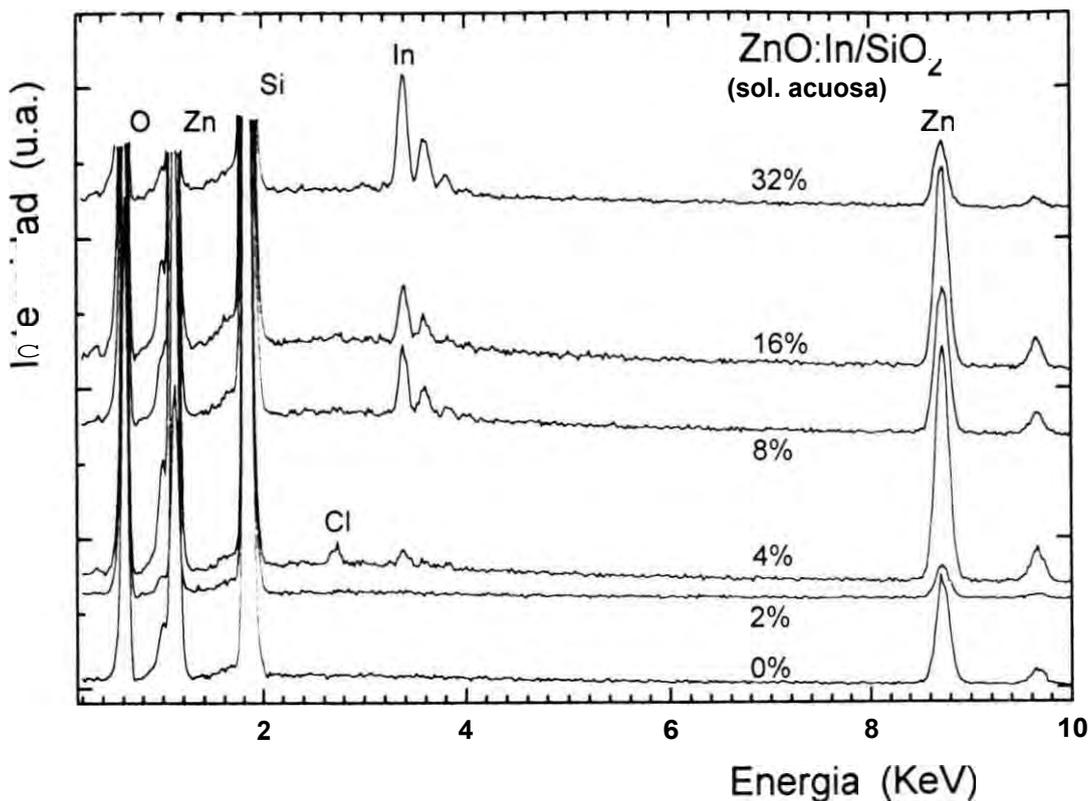


Fig. 3.31. Espectros EDS obtenido desde ZnO:In cuarzo, la detección en este tipo de sustrato es clara y se observa el incremento sistemático del dopante Indio a medida que aumenta el dopaje atómico en solución.

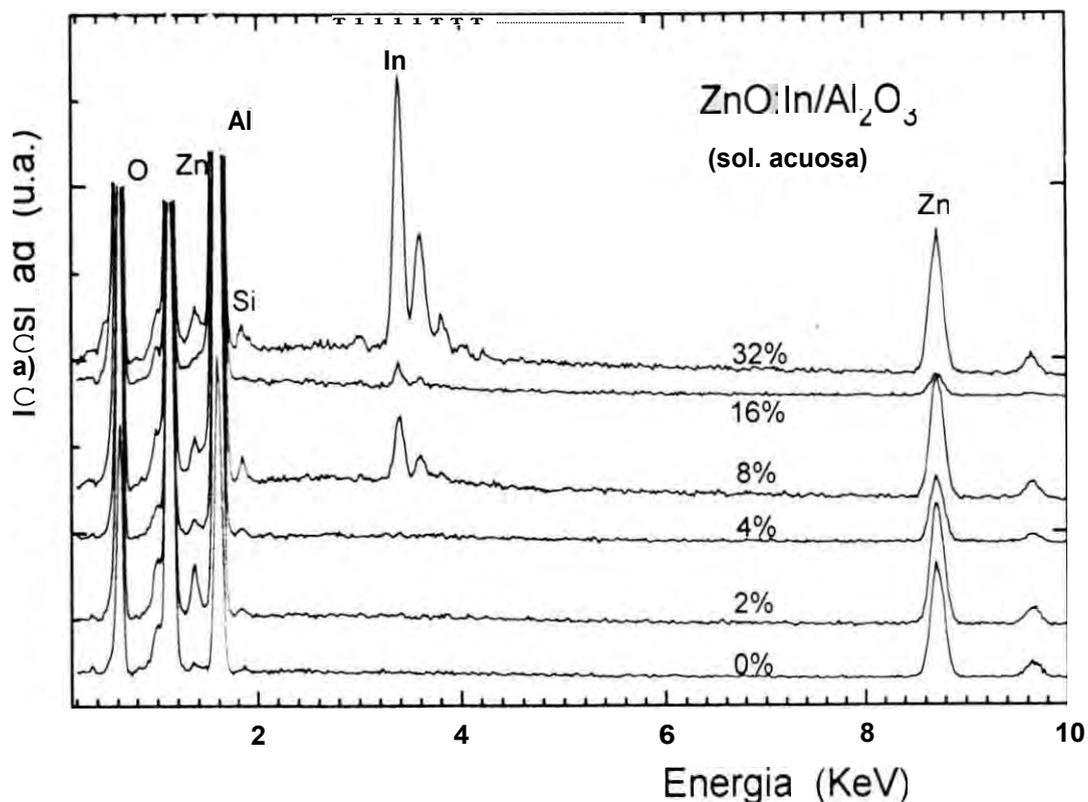


Fig. 3.32. Espectros EDS obtenido desde ZnO:In alumina, el indio ingresa, para porcentajes atómicos altos y debido a que el pico es claro es fácil de cuantificar.

También se hizo **microanálisis** por EDS, a las muestras obtenidas usando solución acuosa; en este caso se utilizaron sustratos de cuarzo y **alumina**.

En la fig. 3.31 vemos el incremento sistemático en el tamaño del pico de Indio cuando las muestras se obtienen sobre sustratos de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ); en este sustrato se resuelve con mejor precisión los picos de In ya que no hay interferencia o **solapamiento** alguno procedente de algún elemento del sustrato.

De la fig. 3.32 se deduce el incremento del **dopante** indio en las películas obtenidas sobre sustratos de **alumina** (A1203), donde se resuelve con claridad el pico correspondiente al In y su incremento sistemático para diferentes **dopajes**. Notamos que no ingresa In en la muestra para **dopajes** de 2 y 4 %.

En la Fig. 3.33 vemos los espectros obtenidos por **RBS** para películas de **ZnO:In** sobre sustratos de vidrio. Aquí se aprecian los elementos **Zn**, **O**, é **In**. También se observa la presencia de **Si**, **K**, **Ca**, **Na** y **Mg** que provienen del sustrato de vidrio; las cantidades en porcentaje atómico **In/Zn** obtenido en promedio se encuentran en la tabla No. 3.4. La tendencia del incremento de los **dopantes** de In en la muestras obtenidas es evidente.

La fig. 3.34 muestra la relación del **dopaje** que se encuentra en la película y la concentración **In/Zn (%)** en la solución acuosa, Vemos que se mantiene aproximadamente una relación lineal uno a uno; este resultado fue verificado usando ambas técnicas, EDS y **RBS**, los cuales figuran en la gráfica

Para el caso de las películas obtenidas usando solución alcohólica se estudio la composición atómica de las películas obtenidas en sustratos de vidrio usando las técnicas de **RBS** y EDS.

La fig. 3.35 muestra el espectro de análisis por **RBS**. según los datos experimentales se observan la presencia de los elementos que se encuentran en la película tales como, **Zn**, **O**, **In**. además de los elementos que pertenecen al sustrato como **Si**, **O**, **Na**, **K**. La altura del pico de indio aumenta sistemáticamente a medida que aumenta el porcentaje de **dopaje** en solución.

La fig. 3.36 muestra el porcentaje atómico de Indio que ingresa en las películas. Estos datos fueron obtenidos usando las técnicas EDS y **RBS**. Estos resultados muestran que independiente de los parámetros de obtención, el **dopante** indio ingresa en la misma proporción atómica que existe en la solución.

Las cantidades cuantificadas y su comparación se muestra en la Tabla No. 3.5.

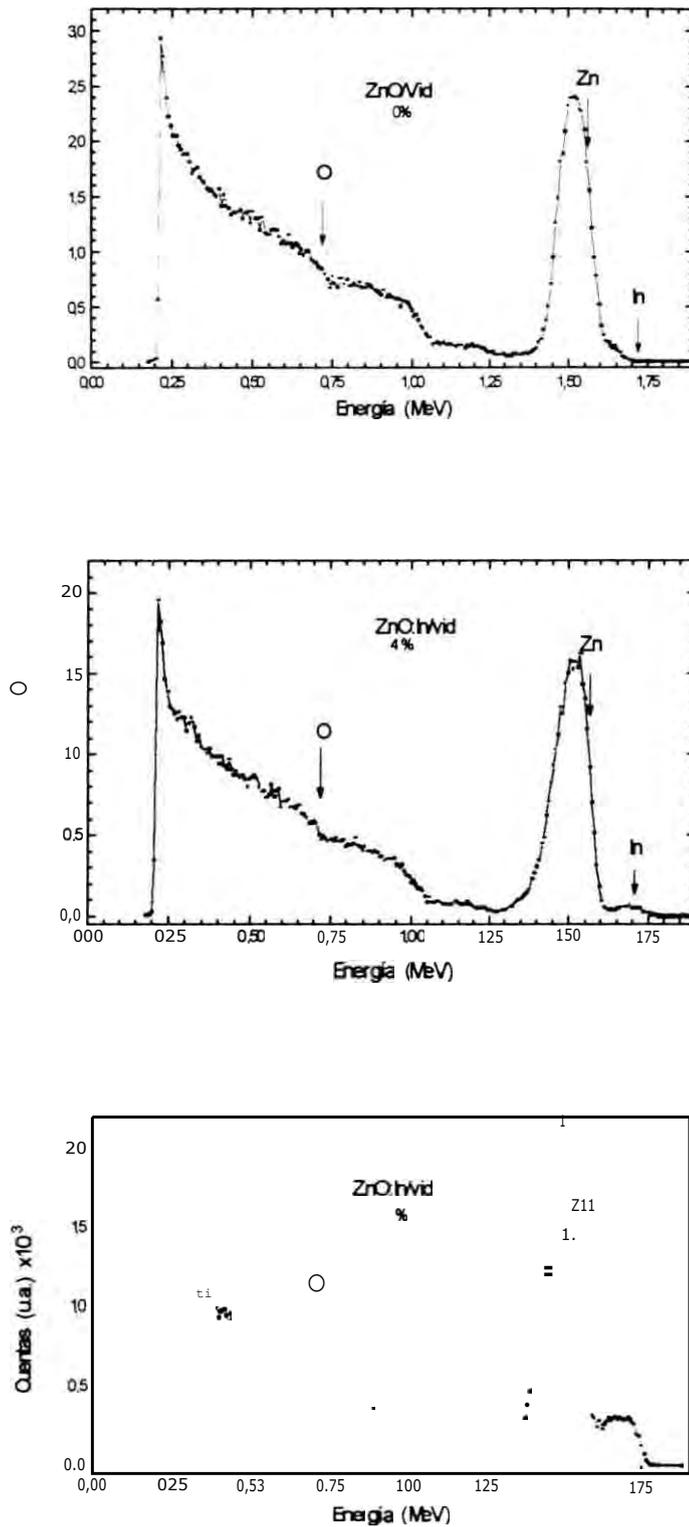


Fig. 3.33. Espectros *RBS* de las películas delgadas de oxido de zinc dopados con indio obtenidos desde solución acuosa. Vemos el incremento del nivel de dopaje. La medida fue realizada usando partículas  $\alpha$  ( $^4\text{He}^+$ ) de 2 MeV.

Muestra	In/Zn % at en Solución	In/Zn % at. en Película	
		EDS	RBS
Z338	0	0	0
Z342	2	2.4	0.7
Z346	4	2.9	1.7
Z349	8	7.8	8
Z356	32	33.7	31.2

Tabla. 3.4. Valores de los resultados de *microanálisis* por EDS y RBS, para películas *dopadas* obtenidas a partir de solución acuosa.

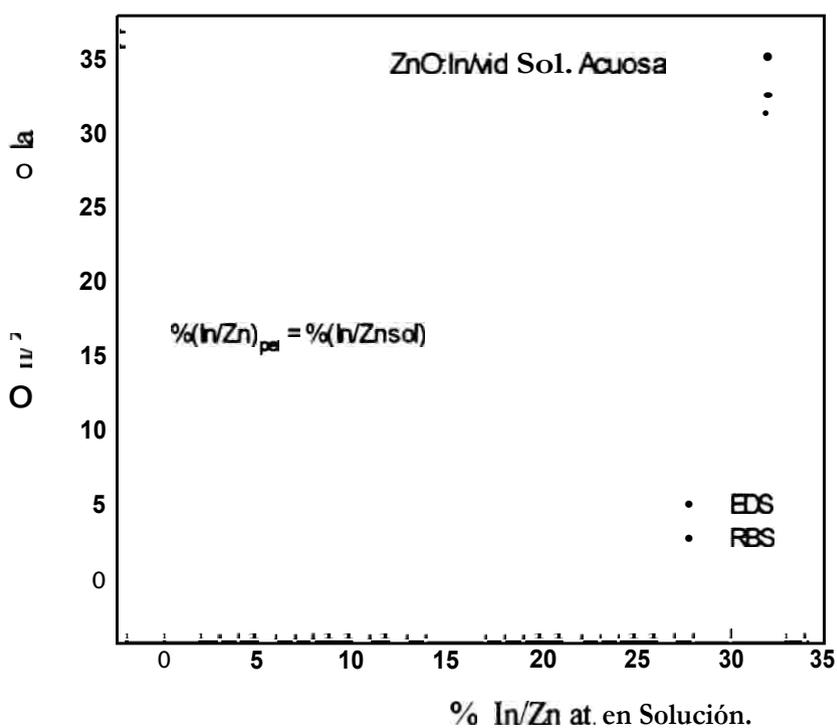


Fig. 3.34. Se obtiene relación lineal entre los porcentajes atómicos de In a Zn en solución acuosa y película. Determinado por las técnicas EDS y RBS.

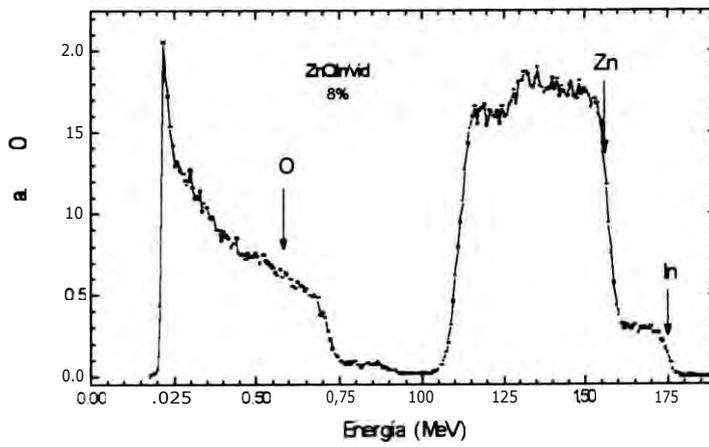
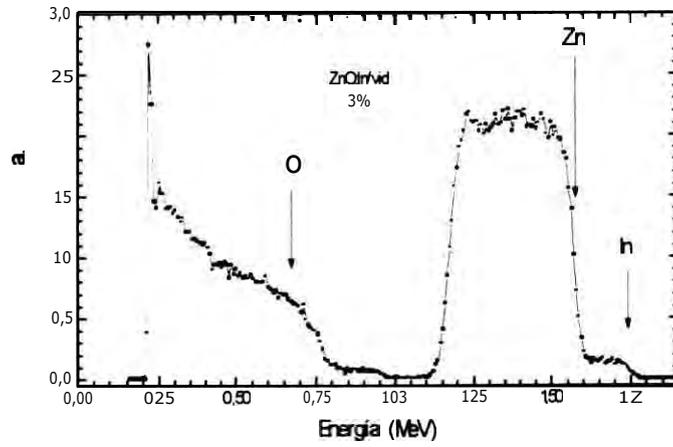
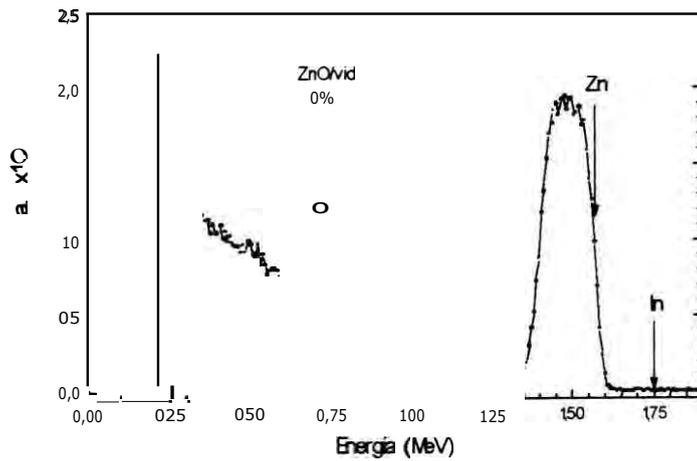


Fig. 35 Espectros RBS de las películas delgadas de óxido de zinc dopados con indio obtenidos desde solución alcohólica. Vemos el incremento del nivel de dopaje. La medida fue realizada usando partículas  $\alpha$  ( $^4\text{He}$ ) de 2 MeV.

Muestra	In/Zn % at. en Solución	In/Zn % at. en Película	
		EDS	RBS
ZA27	0,5	1,5	0,5
ZA30	1	1.8	1
ZA33	1.5	2.2	1.65
ZA35	2	2.4	1.8
ZA37	3	2.9	2.4
ZA38	4	3.3	3.6
ZA40	5	5.7	4.5
ZA42	6	6.1	--
ZA44	7	7.5	6.95
ZA46	8	8.5	7.9

Tabla. 3.5. Valores de los resultados de *microanálisis* por EDS y RBS, para películas *dopadas* obtenidas a partir de solución alcohólica.

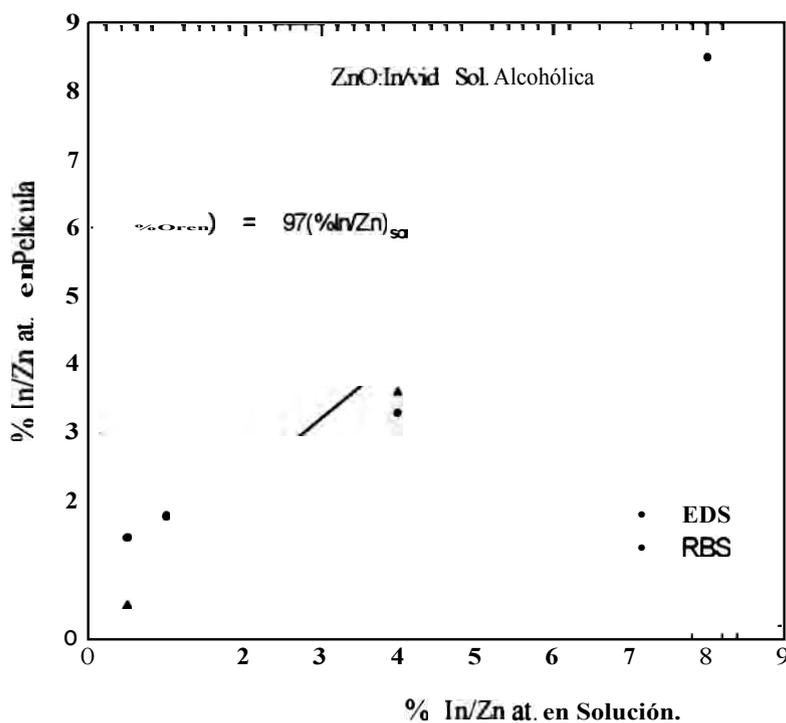


Fig. 3.36. Se obtiene relación lineal entre los porcentajes atómicos de In a Zn en solución alcohólica y película. Determinado por las técnicas EDS y RBS.

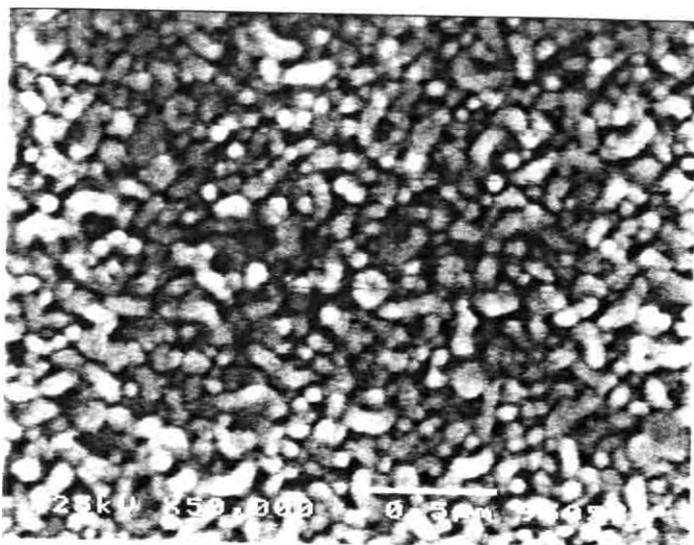


Fig. 3.35. Micrografía SEM de la muestra con 0 % de dopaje, los conglomerado de granos miden desde 110 a 250 nm.



Fig. 3.36 Micrografía SEM de la muestra con 2 % de dopaje, los conglomerado de granos miden desde 110 a 250 nm con promedio de 130 nm.

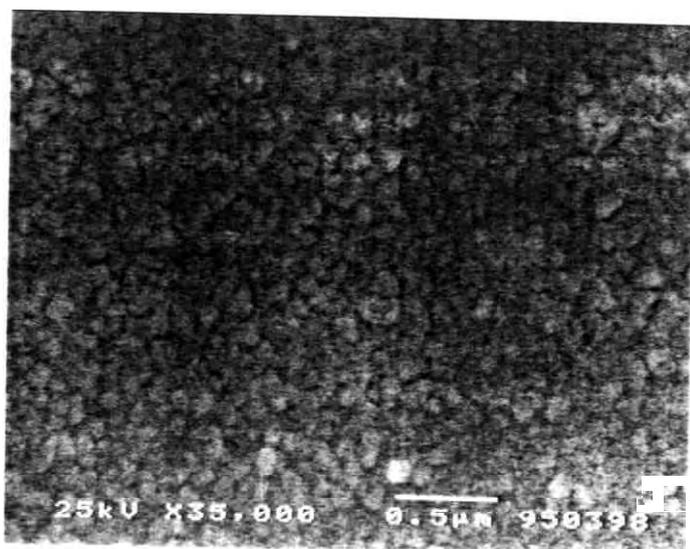
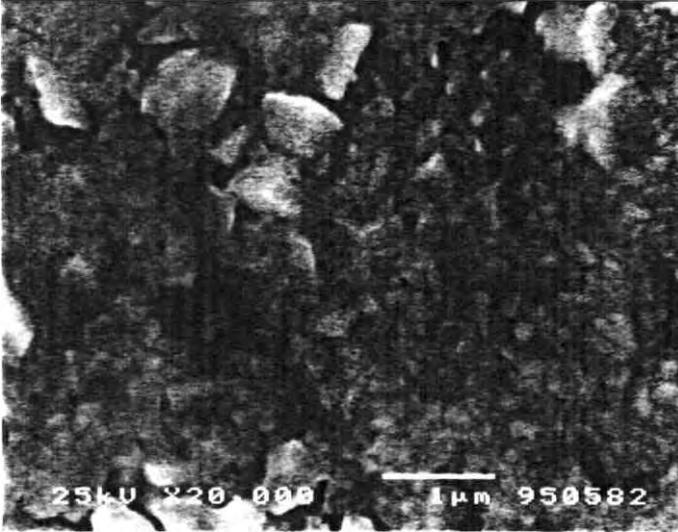
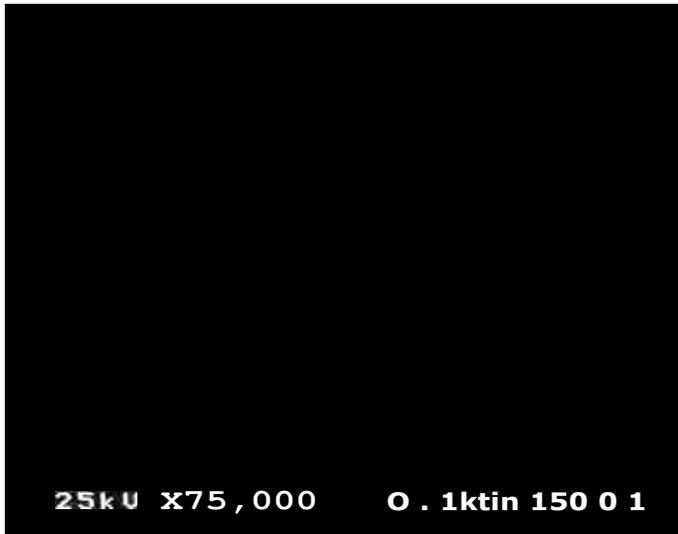


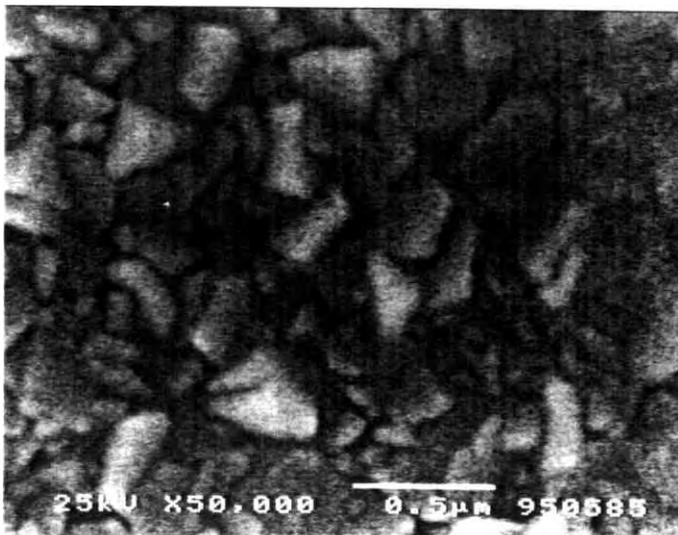
Fig. 3.37. Micrografía SEM de la muestra con 4 % de dopaje, los conglomerado de granos miden desde 74 a 112 nm con promedio de 97 nm.



*Fig. 3.38. Micrografía SEM de la muestra con 8 % de dopaje. Los conglomerado de granos pequeños miden desde 136 a 204 nm y los grandes desde 544 a 816 nm.*



*Fig. 3.39. Micrografía SEM de la muestra con 16 % de dopaje. Los conglomerado de granos miden desde 90 a 218 nm con promedio de 165 nm.*



*Fig. 3.40. Micrografía SEM de la muestra con 32 % de dopaje; los conglomerado de granos miden desde 65 a 80 nm con promedio de 315 nm.*

### 3.3.4. MORFOLOGÍA

La morfología de las películas se estudio con las técnicas de **Microscopía** electrónica de Barrido (SEM) y **microscopía** de Fuerza Atómica (AFM); con ambas técnicas se determina el tamaño de grano y las profundidades respectivas que hay en la superficie de la película.

#### **Resultados obtenidos por SEM**

Las figs. 3.35-3.40 muestran las **micrografías** SEM de la morfología de las películas obtenidas usando una solución acuosa con **dopajes** atómicos de 0, 2, 4, 8, 16, y 32%; las **micrografías** fueron tomadas sin inclinar la muestra.

La fig. 3.35 muestra la imagen de una muestra sin **dopaje**, donde vemos conglomerados de granos redondos con tamaños que van desde 110 **nm** a 250 **nm** y también se ven algunos conglomerados de granos que tienen formas alargados con longitud de 330 **nm** y ancho de 135 **nm**, se observan espacios vacíos entre los granos.

En la fig. 3.36 se muestra la imagen para muestras con **dopaje** de 2%; aquí la morfología de los conglomerados de granos son de forma circular, con tamaños de grano que van desde 110 **nm** a 250 **nm**. En comparación de las muestras sin **dopar** las películas son mas homogéneas, siempre mostrando espacios vacíos entre los conglomerados de granos.

En la fig. 3.37 vemos la imagen de una muestra con 4% de **dopaje**, cuyos granos son de forma redonda con tamaños desde 74 **nm** a 112 **nm**; la morfología es mas compacta con pocos espacios vacíos entre los conglomerados de granos.

La fig. 3.38 muestra la imagen para una muestra con 8% de **dopaje**, la morfología de esta muestra presenta conglomerados de granos pequeños que van desde 100 **nm** hasta 204 **nm** y también se observa granos sólidos que miden desde 544 **nm** hasta 816 **nm**; la presencia de estos tipos de granos sugiere la probable presencia de dos fases compuestos de Indio, Zinc y Oxígeno a este nivel de **dopaje**.

La fig. 3.39 es la imagen de una muestra obtenida a 16 % de **dopaje** cuyos tamaños de los granos varían desde 90 **nm** hasta 218 **nm**. En comparación con la muestra anterior vemos que hay mayor tendencia a formar granos sólidos.

La fig. 3.40 muestra los conglomerados para una muestra obtenida con 32 % de **dopaje**; los de granos pequeños miden desde 65 a 80 **nm** y los conglomerados de granos sólidos miden en promedio 315 **nm**.

En conclusión, las muestras obtenidas usando solución acuosa, a medida que aumenta el **dopaje** se observa una tendencia al decrecimiento del tamaño de los granos.

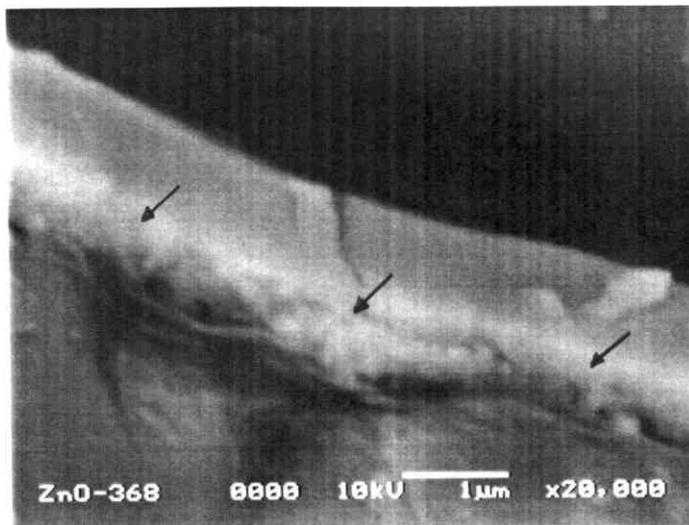
A partir de 8 % de **dopaje** hay una tendencia a formar dos fases (compuesto de In, Zn y O), ya que se observan granos de dos tamaños marcadamente diferenciados: sólidos grandes y conglomerados de granos pequeños.

Las siguientes **micrografías** fueron obtenidas, a partir de la detección de los electrones **retrodispersados**. Usando el microscopio SEM JEOL-5200LV.

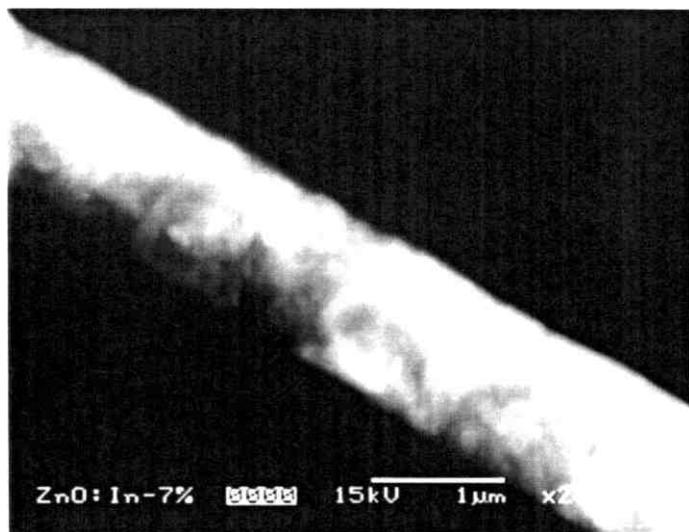
La fig. 3.41 muestra la sección transversal de la **película** obtenida usando una solución acuosa y con un **dopaje** del 16 %; mediante una ligera inclinación se puede apreciar la morfología y el espesor que es del orden de 300 nm. La parte donde se encuentra la **película** se marca con una flecha.

En las figs. 3.42 a y b se muestra la sección transversal de las películas obtenidas usando una solución alcohólica; se nota el crecimiento de la forma de los granos siendo el espesor de aproximadamente 1.2  $\mu\text{m}$ .

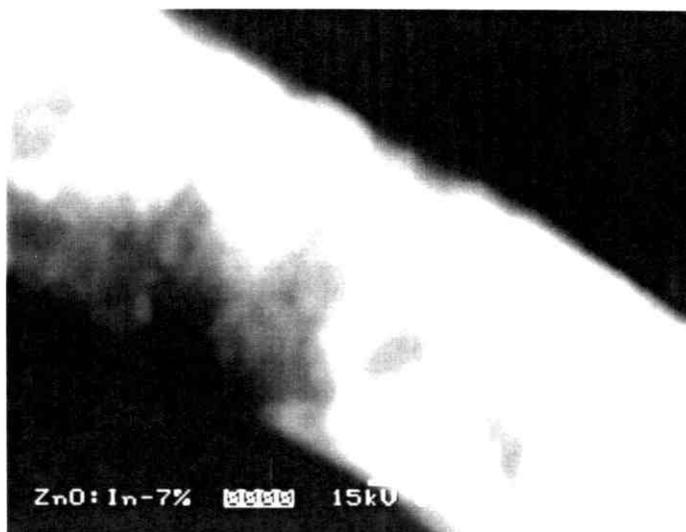
De la observación de las secciones transversales concluimos que el crecimiento de las muestras obtenidas usando solución alcohólica, es mayor que, aquellos obtenidas usando solución acuosa.



*Fig. 3.41. Micrografía SEM de la sección transversal del ZnO:In/vidrio, la imagen fué obtenida con electrones retrodispersados, el material se obtuvo desde solución acuosa con 16 % de dopaje para 440 °C, el espesor es 150 nm.*



*Fig. 3.42-a. Micrografía SEM de la sección transversal del ZnO:In/vidrio, imagen obtenida con electrones retrodispersados, el material se obtuvo usando solución alcohólica con 7% de dopaje a una temperatura de 320 °C, el espesor es  $\approx$  1200 nm.*



*Fig. 3.42-b. Imagen ampliada de la figura anterior donde se observa con mayor detalle los conglomerados de granos.*

### **Resultados obtenidos por AFM**

Las figs 3.43 - 3.45 muestran la morfología de la superficie de las películas obtenidas por AFM, para las muestras obtenidas a partir de una solución acuosa.

La fig. 3.43 muestra una superficie homogénea para 0% de **dopaje**. El tamaño de grano en promedio es de 170 **nm**, sin profundidades pronunciadas, y tienen formas circulares y alargadas

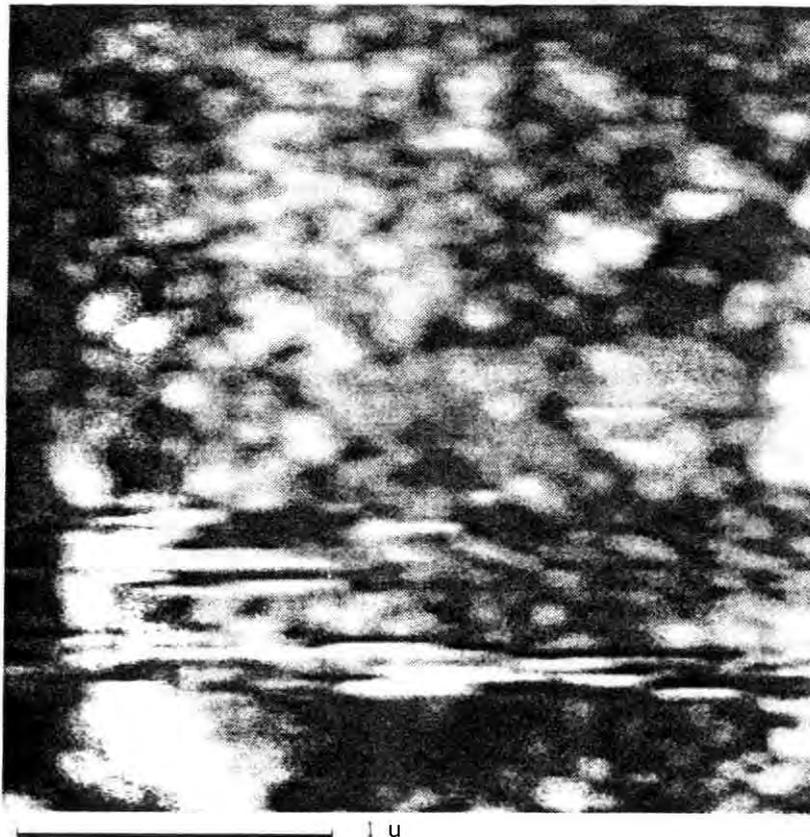
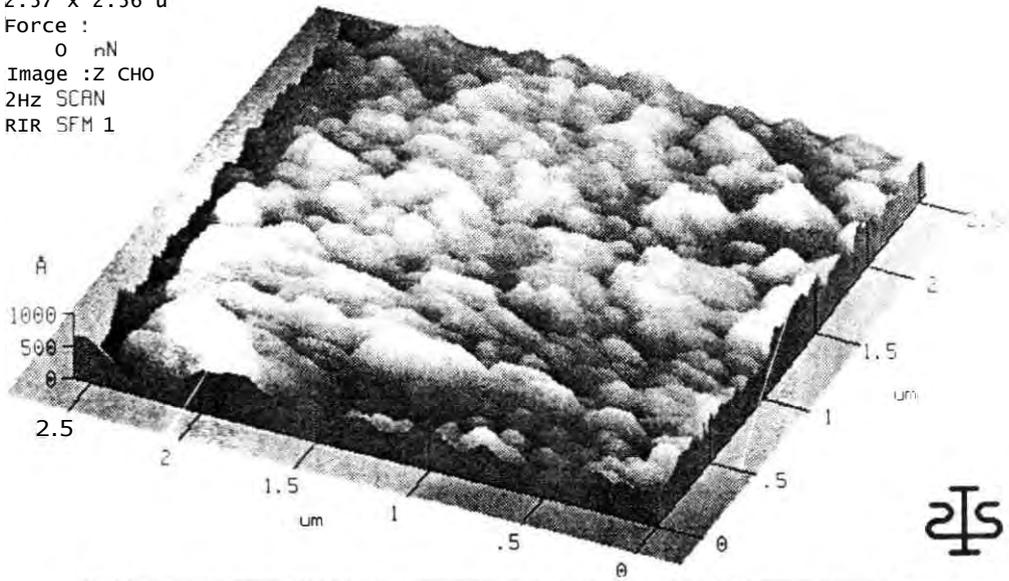
En la fig. 3.44 vemos la morfología irregular para 4% de **dopaje**, con granos de 130 **nm** en promedio; se notan espacios vacíos sin material entre los granos.

La fig. 3.45 muestra la morfología, vista a una ampliación baja de una muestra obtenida a 8 % de **dopaje** donde se observan granos que adquieren forma de puntas, perpendicular a la superficie, cuyos granos se ensanchan en la base, aumentando la rugosidad. Los conglomerados de granos en promedio son de 220 **nm**. Estas imágenes también muestran los espacios vacíos que hay entre los granos.

A medida que aumenta el **dopaje** vemos que la rugosidad de la superficie disminuye.

R95052502  
SAMPLE : 33 8

2.57 x 2.56  $\mu$   
Force :  
0 nN  
Image : Z CHO  
2HZ SCAN  
RIR SFM 1

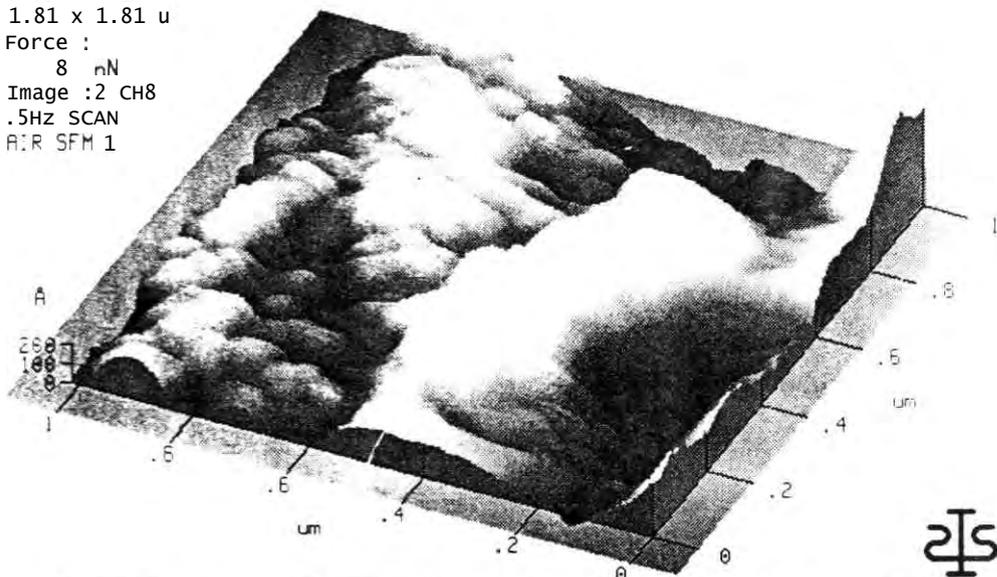


R95052502  
SAMPLE : 33 8  
2.57 2.56  $\mu$   
Force :  
0 nN  
Image : 2 CHO  
2HZ SCAN  
RIP SFM 1

Fig. 3.43. Imagen obtenida por AFM de una muestra con 0% de dopaje. los conglomerados de granos miden desde 110 a 240 nm con promedio de 170 nm. en las figuras apreciamos la morfología en tres dimensiones y dos, este ultimo es un corte para ver tamaño de granos y profundidad

R95852689  
SAMPLE : 376

1.81 x 1.81  $\mu$   
Force :  
8 nN  
Image : 2 CH8  
.5HZ SCAN  
A:R SFM 1



R95052609  
SAMPLE : 376

1.01 x 1.01  $\mu$   
Force :  
0 nN  
Image : 2 CH8  
.5HZ SCAN  
RIR SFM 1



300

215

f. g. 44. Imagen obtenida por AFM de una muestra con 4% de dopaje, los conglomerados de granos miden desde 86 a 200 nm con promedio de 1131 nm. en las figuras apreciamos la morfología en tres dimensiones y dos, este ultimo es un corte para ver tamaño de granos y profundidad

R95052402  
SAMPLE : 3 9 9

50 x 50 u

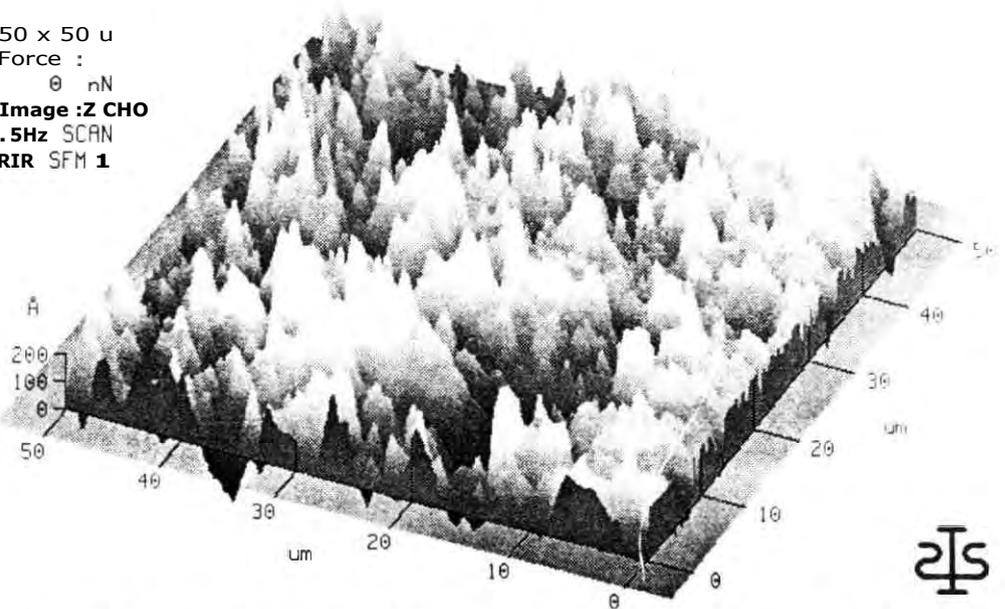
Force :

0 nN

Image :Z CHO

.5Hz SCAN

RIR SFM 1



R95052402  
SAMPLE : 3 9 9

50 x 50 u

Force :

0 FIN

Image :2 CHO

.5Hz SCAN

RIR SFM

Fig. 3.45. Imagen obtenida por AFM de una muestra con 8% de dopaje, los conglomerados de granos miden desde 200 a 260 nm con promedio de 220 nm. en las figuras apreciamos la morfología en tres dimensiones y dos, este ultimo es un corte para ver tamaño de granos y profundidad.

### 3.3.5. ESTRUCTURA

En esta sección presentaré los resultados obtenidos por **difracción** de rayos-X, TEM, HREM.

#### Resultados por rayos-X

La fig. 3.46 muestra los **difractogramas** de rayos-X para las **muestras obtenidas usando soluciones acuosas y fabricados** sobre sustratos de vidrio. Estas han sido obtenidas con soluciones en donde las proporciones de **In/Zn** son: 0, 2, 4, 8, 16 y 32. Las intensidades de los planos **difractantes** de la muestra sin **dopar** corresponde al **ZnO-policristalino**, de estructura hexagonal del tipo Wurtzite (JCPDS, tabla 36-1451); de la relación de intensidades se deduce un crecimiento preferencial en la dirección (002). De los **difractogramas** de las muestras **dopadas** se observa que con el aumento del porcentaje de indio, las intensidades de los planos **difractantes** cambian y se produce también ligeros corrimientos sistemáticos de la posición de los picos, estas se observan al procesar los datos con el software **Microcal Origin**.

La fig. 3.47 muestra la variación de la orientación preferencial de los **crystalitos**, representado por el coeficiente de textura  $T_c(hkl)$  En las direcciones **[hkl]**. En esta figura vemos la variación de los coeficientes de textura en las direcciones [100], [002] y [101], cuando varía el porcentaje de **dopaje**. De la fig. 3.47 podemos concluir que cuando el rango de **dopaje** está entre 0-10% el crecimiento preferencial inicial en la dirección [002] (sin **dopaje**) disminuye sistemáticamente mientras que en la dirección [001] el crecimiento preferencial aumenta notoriamente. En la Dirección [101] se observa también un aumento, pero muy ligero. Si el **dopaje** se incrementa más allá de 10% la dirección [002] vuelve a ser predominante.

En la fig. 3.48 se muestra la variación del tamaño de grano con el **dopaje**; el tamaño de grano se determinó **usando** la relación de **Scherrer** con los planos (100), (002) y (101). También Además se muestra el promedio del tamaño de grano determinado con todos los picos que aparecen en la fig. 3.46 para cada **muestra**; los resultados muestran la tendencia a decrecer el tamaño de grano promedio desde 20 a 10 **nm**, cuando se incrementa el **dopaje** desde 2 a 32 % In/Zn.

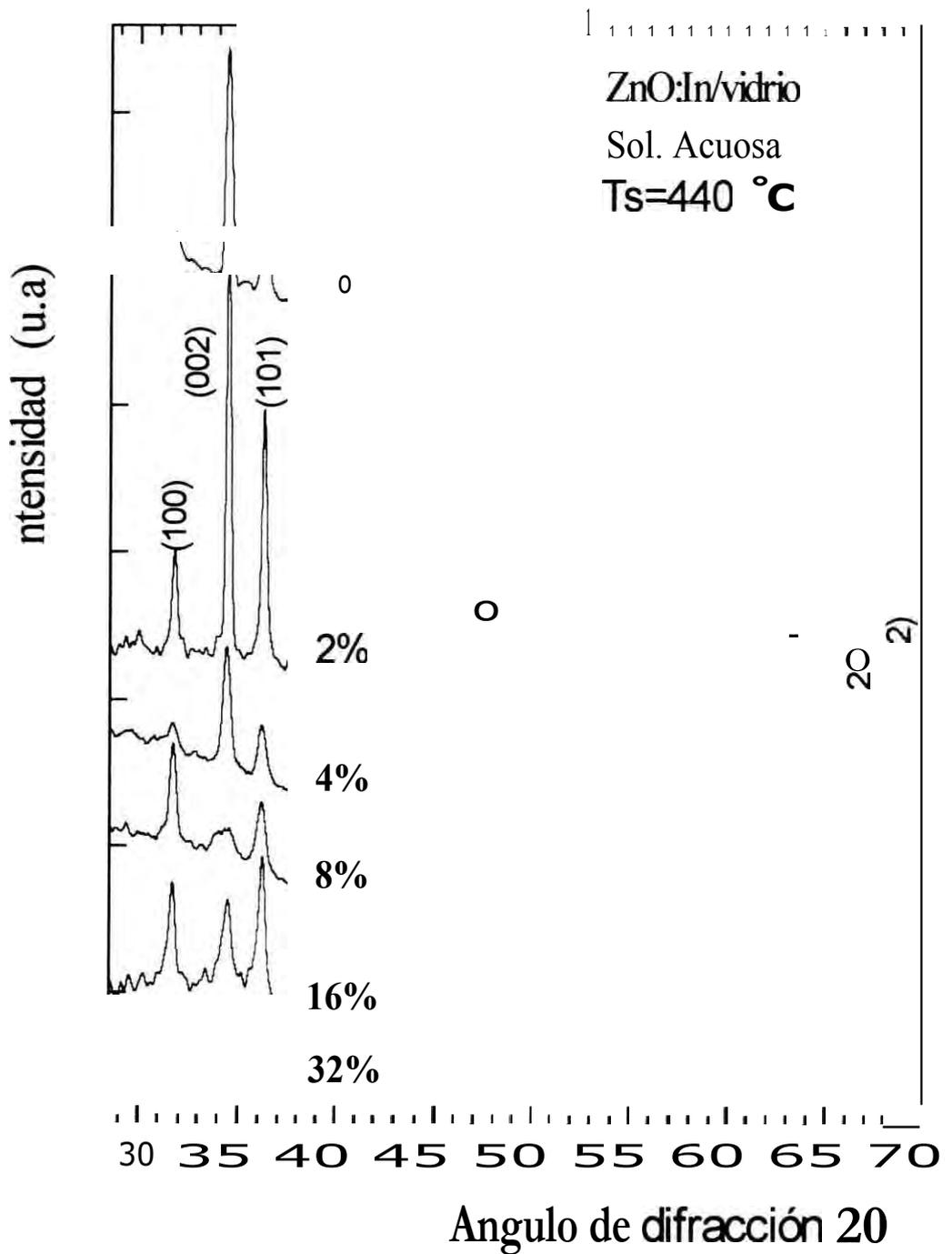


Fig. 3.46. Difractogramas de rayos-X de películas delgadas de ZnO:In vidrio obtenido a diferentes porcentajes atómico de dopaje se indica en la figura: las muestras se obtuvieron usando una solución acuosa. Cuando aumenta el nivel de dopaje la película pierde cristalinidad. La dirección (002) deja de ser la dirección de crecimiento preferencial.

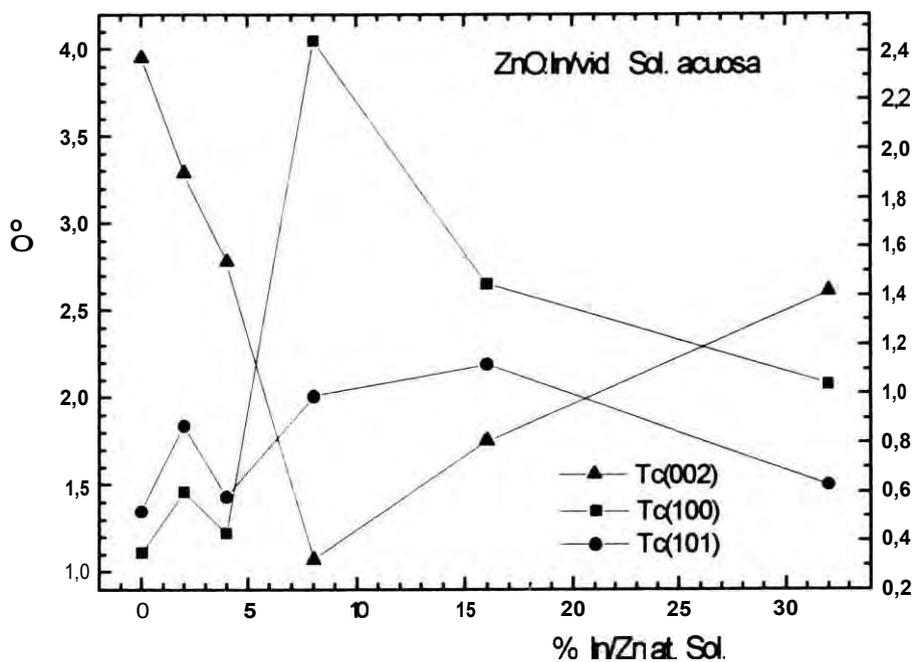


Fig. 3.47. Variación de la textura de los planos (100), (002) y (101) con respecto al nivel de **dopaje** atómico. vemos un intercambio entre los planos (002) y (101).

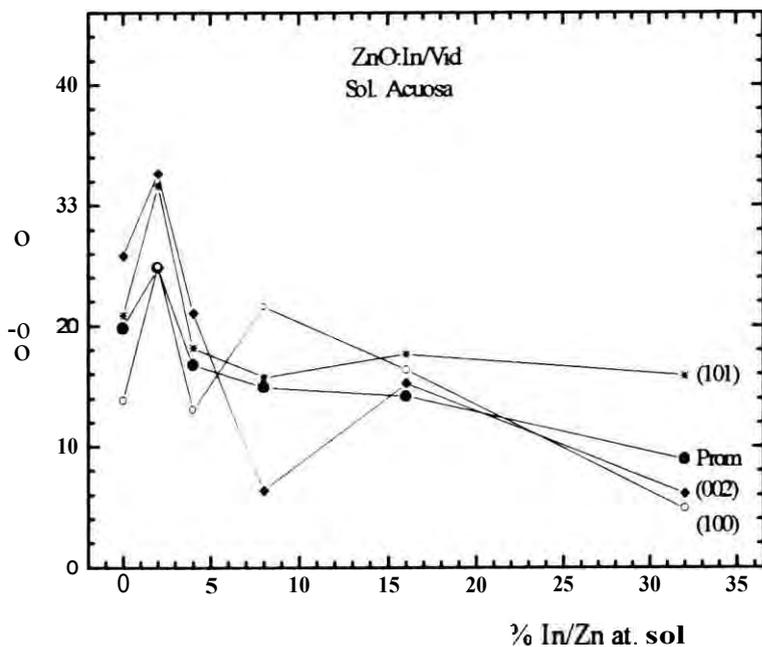


Fig. 3.48. Tamaño de grano **dopaje** (%In/Zn) para las muestras obtenidas a partir de una solución acuosa. La curva **Prom** indica el promedio del tamaño de los granos.

En la fig. 3.51 se muestra los **difractogramas** de rayos-X para las **muestras obtenidas a partir de las soluciones alcohólicas**. Para todos estos casos se usaron sustratos de vidrio y las muestras han sido obtenidas con soluciones en donde la proporción **In/Zn** fueron de 0, 0.5, 1, 3, 5, y 7 %. Las intensidades de los planos **difractantes** de la muestra sin **dopar** pertenece a **ZnO-policristalino**, cuya estructura hexagonal es del tipo Wurtzite (JCPDS, tabla 36-1451). De los **difractogramas** correspondientes a los diferentes **dopajes**, se puede deducir que hay un crecimiento sistemático del plano (002) hasta **dopajes** de %, luego disminuye esta tendencia drásticamente hasta desaparecer para 5 % **In/Zn**. En el caso del plano (101) crece sistemáticamente a medida que aumenta el % **In/Zn** siendo finalmente los planos de **difracción** (100) y (101) los mas intensos para la muestras obtenidas a 7 % de **dopaje**. La muestra obtenida a 1 % **In/Zn** presenta la mejor **crystalinidad** ya que aparecen la mayoría de los planos cristalinos, en la cual los picos están bien definidos y la intensidad relativa es mucho mayor que la de los otros espectros.

En la fig. 3.52 se muestra la variación de orientación preferencial de los **crystalitos**, por medio de la variación de los coeficientes de textura, en las direcciones (002) y (101). Observamos que **Tc(101)** inicialmente decrece en relación a las muestras sin **dopar**; a medida que aumenta el **dopaje** hay una tendencia sistemática de que **Tc(101)** aumenta. Esto se observa en el rango entre 0.5 y % de **dopaje**; luego decrece ligeramente para 7 % **In/Zn**. En el caso de **Tc(002)** inicialmente aumenta luego disminuye drásticamente para un **dopaje** de 3% **In/Zn**. En conclusión según el nivel de **dopaje** la orientación preferencial de los **crystalitos** cambia de la dirección (002) a (101) y viceversa.

La fig. 3.53 observamos la variación de los tamaños de grano, determinados por la relación de **Scherrer** para los planos (002), (101) y (102). Además se presentan el promedio determinado a partir de los picos que aparecen en el **difractograma** para cada muestra. A medida que aumenta el **dopaje** se observa lo siguiente. Inicialmente se nota un ligero crecimiento del tamaño de los granos hasta un **dopaje** de 1%; para **dopajes** mayores decrecen desde 35 nm a 24 nm. Al aumentar el nivel de **dopaje**, cambia la morfología de las **películas** correspondientes (fig. 3.70, 3.72), tal como se discutirá en esta misma sección mas adelante.

En conclusión, en las **películas** obtenidas se observa que las muestras tienen una tendencia a disminuir el tamaño de grano, a medida que aumenta el nivel de **dopaje**.

El tamaño de grano en las muestras obtenidas usando soluciones alcohólicas es ligeramente mayor que los obtenidos usando soluciones acuosas.

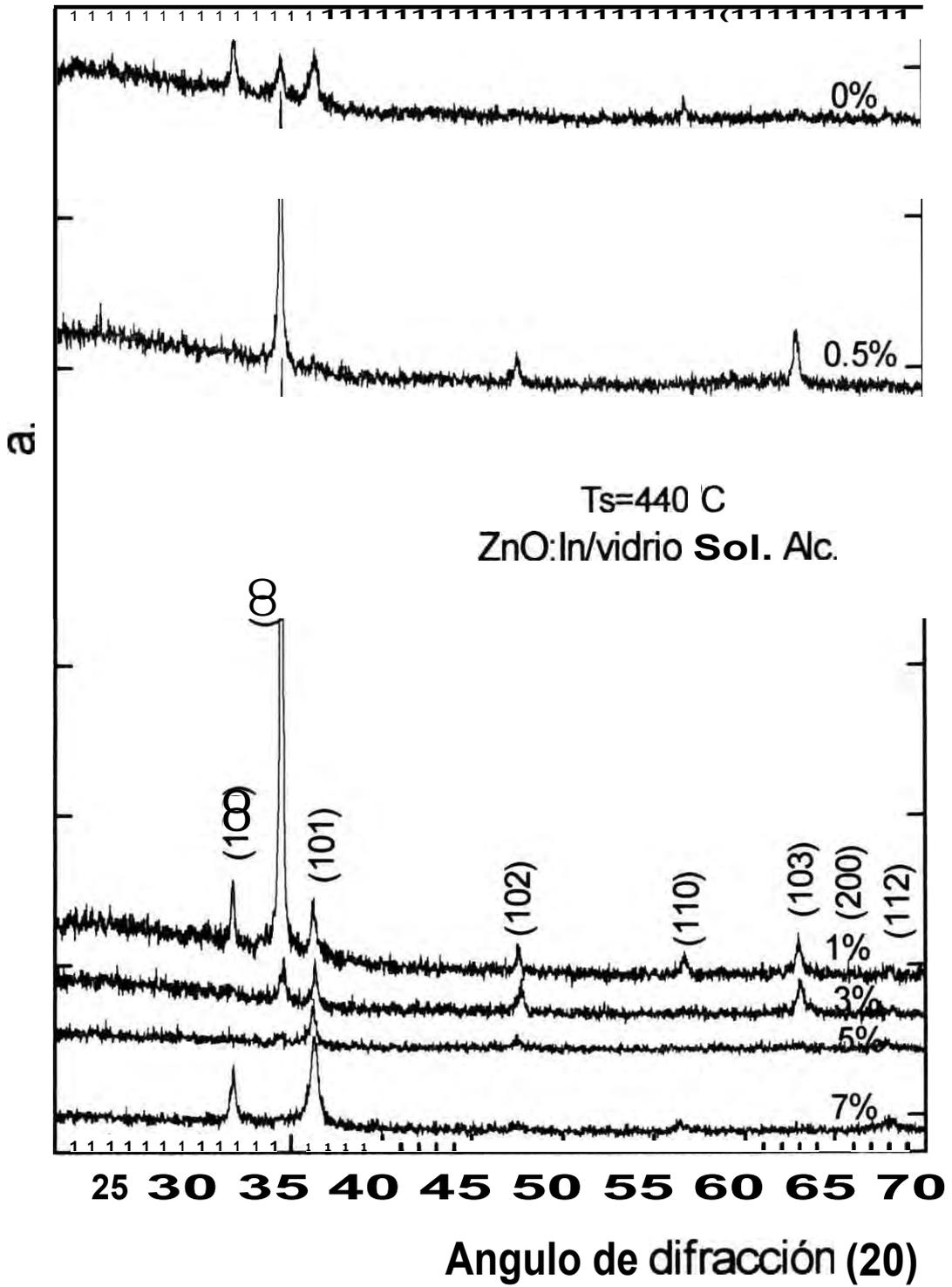


Fig. 3.51. Difractogramas de rayos-X de las películas delgadas de ZnO:In/vidrio obtenidas a diferentes porcentajes atómicos de dopaje; las muestras se obtuvieron a partir de una solución alcohólica.

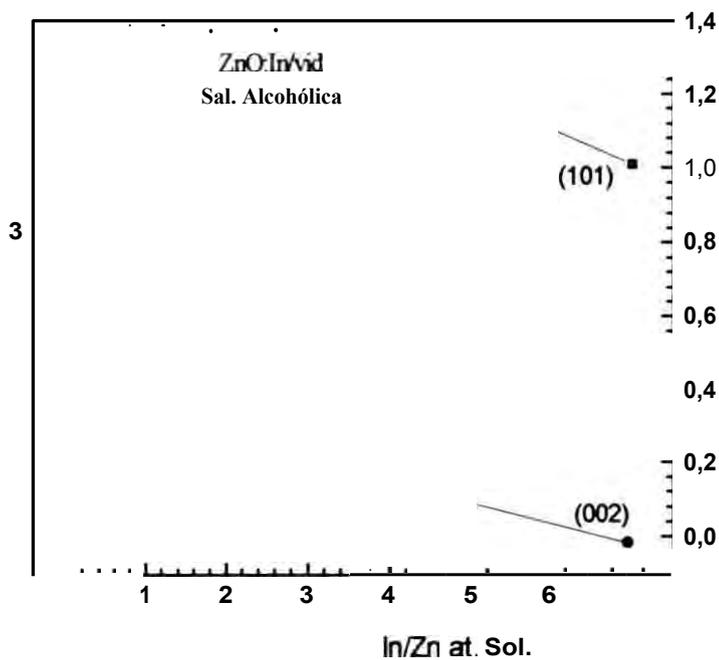


Fig. 3.52. Variación de la textura de los planos (100) y (002) con respecto al nivel de **dopaje** atómico.

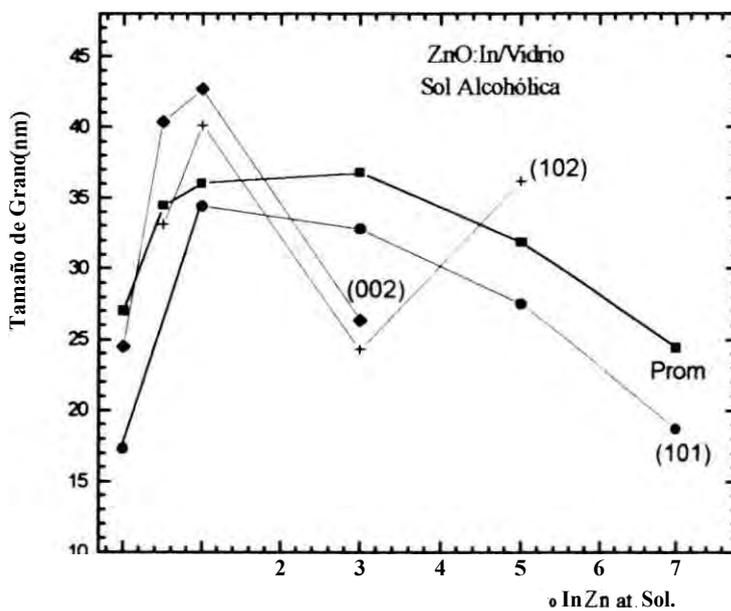


Fig. 3.53. Tamaño de grano, de las películas obtenidas a diferentes **dopajes** atómicos, de las muestras obtenidas desde solución alcohólica.

La fig. 3.54 muestra la variación del parámetro de red "e" con respecto al nivel de **dopaje** para las muestras obtenidas usando tanto soluciones alcohólicas como acuosas. No hay un cambio sistemático a mediada que aumenta el **dopaje** de las muestras obtenidas usando solución acuosa, el cambio es oscilante, sin embargo la tendencia global es la de incrementar c. En el caso de la muestras obtenidas usando solución alcohólica inicialmente "c" sistemáticamente disminuye cuando el **dopaje** crece hasta un 3 % de **dopaje**, luego "c" aumenta para niveles de **dopajes** mayores.

La fig. 3.55 muestra la variación del parámetro de red "a" con el incremento del nivel de **dopaje**. En el caso de las muestras obtenidas usando solución acuosa hay un crecimiento drástico hasta 4 %, para luego mantenerse casi constante. En el caso de las muestras obtenidas a partir de una solución alcohólica observamos que este parámetro se comporta mas ó menos oscilante.

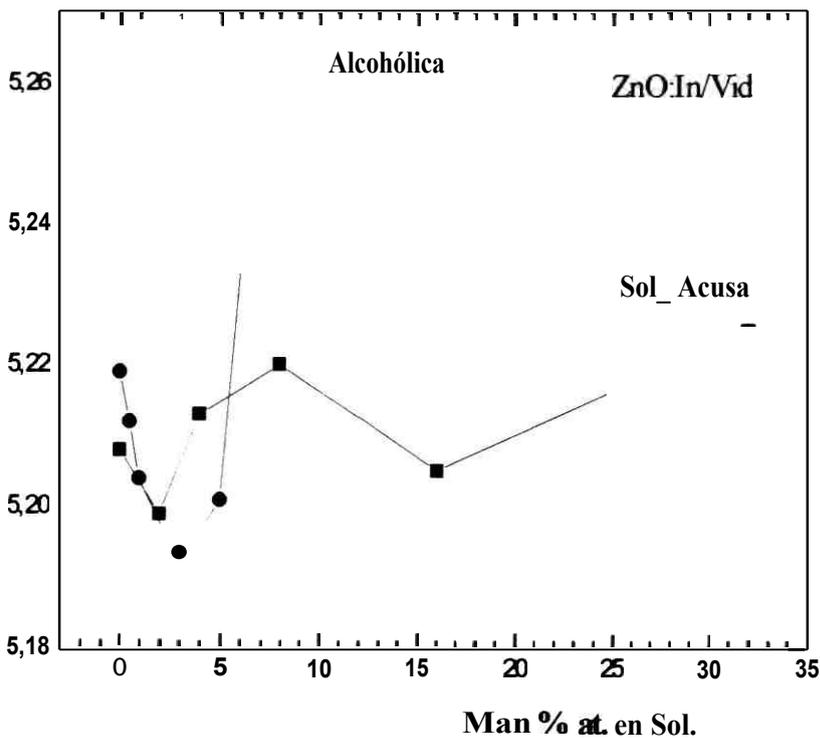


Fig. 3.54. Variación de los parámetros de red "c" con respecto al nivel de **dopaje**. Vemos que hay variación considerable para **dopajes** menores.

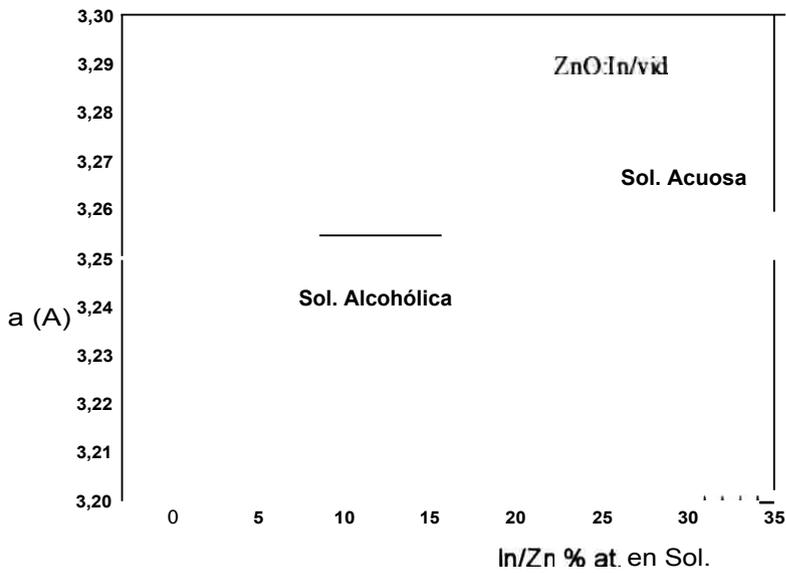


Fig. 3.55. Variación del parámetro de red "a" con respecto al nivel de dopaje.

La fig. 3.56 muestra la variación del cociente  $c/a$  con respecto al dopaje, donde vemos una tendencia a disminuir en las muestras obtenidas usando solución alcohólica cuando el dopaje de  $In/Zn < 5 \%$ . Para un dopaje de  $7\%$  crece visiblemente. En el caso de las muestras obtenidas a partir de soluciones acuosas también disminuye cuando  $In/Zn < 4 \%$  y aumenta ligeramente para  $In/Zn < 8 \%$  para dopajes altos hay una tendencia a disminuir. En conclusión los parámetros de red obtenido cambian a medida que ingresa el dopante, es decir que el dopante ingresa modificando ligeramente los parámetros de red cristalinos.

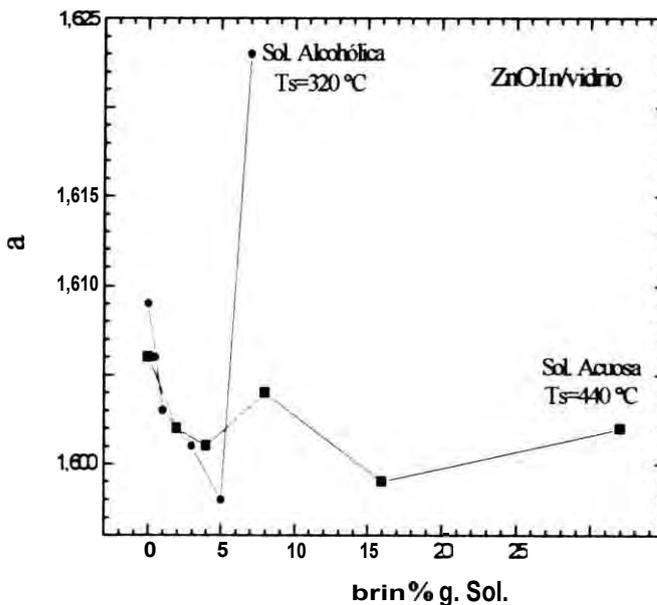


Fig. 3.56. Variación del cociente  $c/a$  con respecto al nivel de dopaje.

### **Resultados por TEM para muestras obtenidas a partir de una solución acuosa.**

Las figs. 3.57 - 3.64 muestran la imágenes en el modo de campo claro y su patrón de **difracción** respectivo, obtenido para muestras fabricadas sobre substratos de vidrio, usando **solución acuosa**.

La fig. 3.57 muestra la morfología de una muestra sin **dopar**; se observa conglomerado de granos porosos con formas irregulares y unidas por sus extremos; estos miden desde 30 a 110 **nm**, con un promedio de 49 **nm**. También se aprecian granos cristalinos pequeños con promedio de 15 **nm** conformando conglomerados grandes (se indican con flechas) y con espacios vacíos intergranulares. El patrón de **difracción** pertenece al **ZnO** de estructura hexagonal **wurtizita policristalina**.

La fig. 3.58 muestra los granos de una muestra a 2% de **dopaje**. En este caso el conglomerado de granos se encuentran en el intervalo de 25 a 70 **nm**, con un promedio de 50 **nm**; la morfología es mas compacta, con mejor **cristalinidad**. Los granos tienen formas bien definidas, los conglomerados de granos se encuentran conformados por granos pequeños del orden de 18 **nanometros** estos granos se señalan con flechas; hay aun espacios vacíos donde no hay material, y el patrón de **difracción** respectivo corresponde al **ZnO policristalino**.

La fig. 3.59 muestra la morfología de una película con 4% de **dopaje** donde el tamaño de grano se encuentra en el intervalo de 20 a 90 **nm** con promedio de 60 **nm**. También los conglomerados se encuentran conformados por cristales pequeños del orden de 20 **nm** estas se encuentran señalados con flechas; se observa también algunas franjas de **Moiré** lo cual sugiere un crecimiento laminar de la **película**. La morfología es más compacta y con mayor **cristalinidad** respecto a las muestras anteriores. En el patrón de **difracción** para este nivel de **dopaje** se ve algunos puntos extras cerca a la parte central, probablemente pertenecen a algún óxido de Indio no descartándose sin embargo que puede ser también un efecto de la doble **difracción**; los anillos pertenecen a **ZnO** hexagonal **policristalino**.

En la fig. 3.60 y 3.63 se muestra la morfología de una muestra al 8 % de **dopaje** donde los conglomerados de granos no tienen formas definidas; se observa el crecimiento en forma laminar, estas vemos señaladas con flechas. Los granos poseen un tamaño dentro del intervalo de 10-35 **nm**, con un promedio de 18 **nm**; los conglomerados miden en promedio 150 **nm** y no tienen conexión clara entre ellos. El patrón de **difracción** también muestra puntos extras cercanos al haz principal que no pertenecen a **ZnO policristalino**. En la fig. 3.63 se observa que hay zonas de la muestra donde los granos son del orden de 535 **nm** cuyo patrón de **difracción** es puntual con eje de zona (001).

La figs. 3.61 muestra la **micrografia** para una muestra con 16 % de **dopaje**, la morfología esta conformada por granos cristalinos con **tamaños** que -se

encuentran en el intervalo de 10 a 20 nm con promedio de 12 nm, estas se encuentran señaladas por flechas, además se observa conglomerados de granos con promedio de 97 nm sin bordes definidos. El patrón de difracción pertenece a ZnO con puntos extras que probablemente pertenecen a algún compuesto de Indio o óxido de zinc indio. No se descarta que también puede ser generado por la doble difracción debido al crecimiento laminar de la película

La fig. 3.62 muestra la forma irregular de los conglomerados de granos para las películas obtenidas con 32 % de dopaje; el tamaño de los granos se encuentran en el intervalo entre 7 a 25 nm, con un promedio de 9 nm; los conglomerados miden en promedio 190 nm, el patrón de difracción es básicamente ZnO policristalino con anillos extras cercanos al centro que probablemente pertenecen a alguna fase de Indio o óxido de zinc indio.

La Fig. 3.64 muestra la presencia de dos fases en algunas zonas de la muestra con 32 % de dopaje, cuyos conglomerado de granos grandes es de 535 nm en promedio, que contribuyen al patrón puntual de difracción. Los granos pequeños de 46 nm, contribuyen en la formación de anillos en el patrón de difracción; esta imagen sugiere que la solución sólida de Indio en ZnO se llega a saturar.

Con esta serie de micrografías se muestra que los granos constituyen conglomerados que pierden la forma cristalina; el tamaño de estos se va incrementando a medida que aumenta el dopaje. A partir de dopajes mayores o iguales a 8 % aparecen estructuras sólidas mucho mayores que los granos pequeños, indicando que el indio ingresa probablemente formando una nueva fase (compuesto de In, Zn y O) cambiando la morfología del material. Los granos pequeños se distinguen de una manera clara que conforman conglomerados.

También las micrografías nos muestran que para dopajes mayores a 8% aparece las dos fases en algunas zonas empezando a saturarse la solución sólida de Indio en ZnO.

## Resultados por Microscopía de Alta Resolución, de las muestras obtenidas usando solución acuosa.

En esta sección los valores de las distancias **interplanares** se comparan con las tablas JCPDS para los compuestos de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Oxido de zinc indio que se encuentran en el apéndice No. 16.

En la Fig. 3.65-a y 3.65-b se observan los planos atómicos para las muestras **dopadas a 4% In/Zn at.**, donde se pueden medir las siguientes distancias **interplanares** que pertenecen probablemente a los compuestos respectivos:

### Zona A

2.51 Å E (400) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cub ó (10 14) de Zn<sub>7</sub>In<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-hex

2.63 Å E (002) de ZnO ó (104) de Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-hex ó (105) de Zn<sub>4</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ó (107) de Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-hex

2.53 Å E (400) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cub ó (108) de Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-hex ó (10 11) de Zn<sub>4</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-hex ó (10 14) de Zn<sub>7</sub>In<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-hex

Zona B 1.97 Å E (024) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cub ó (431) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hex ó (10 16) de Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-hex.

Zona C 2.92 Å E (222) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cub ó (101) de Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-hex ó (100) de Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-hex

En las zonas señaladas con flechas se aprecian puntos claros (columnas de átomos) estas forman una red hexagonal, ya que las distancias entre los puntos son iguales, los granos siempre son cristalinos tal como se aprecian; en la unión entre los granos cristalinos cambian la dirección de los planos atómicos, esto sugiere que son granos que probablemente no estén conectados como en el caso de la **coalecencia**.

En la fig. 3.66-a Observamos las distancias **interplanares**, representado por la columna de átomos, para una muestra con 16 % de **dopaje**; se miden las siguientes distancias **interplanares**.

### Zona D

2.47 Å E (101) de ZnO ó (107) de Zn<sub>4</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-hex ó (105) de Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-hex

2.40 Å E (006) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hex ó (00 14) de Zn<sub>4</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-hex

2.43 Å E (00 24) de Zn<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-hex

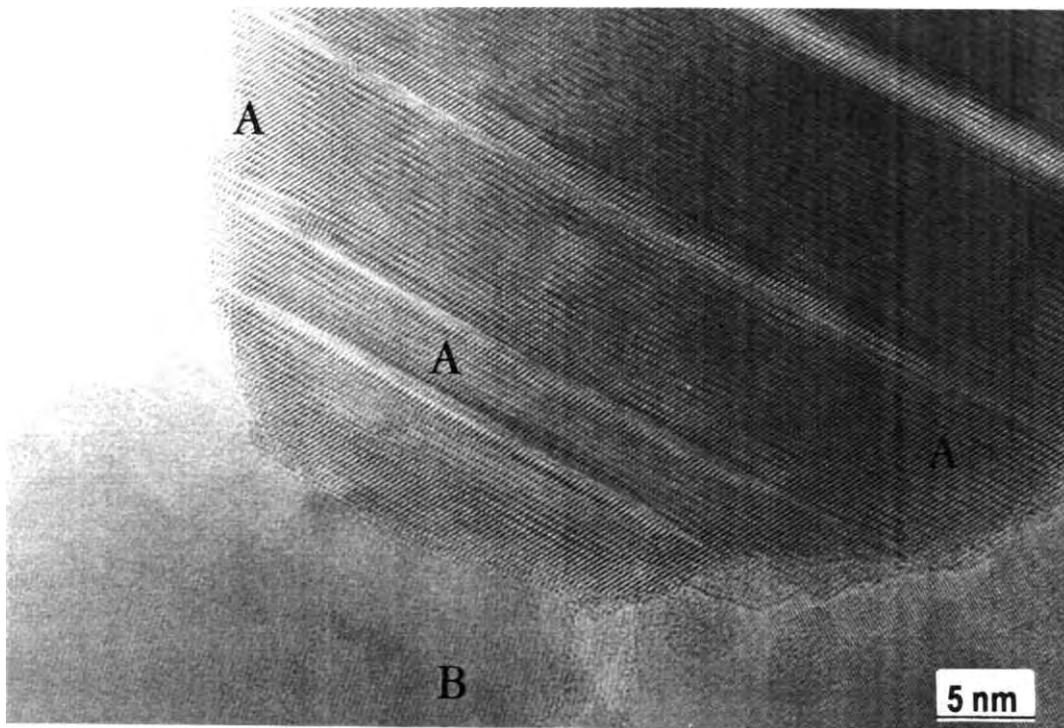
Además se observan en muchas zonas bandas de **Moiré** lo cual sugiere el crecimiento laminar de las **películas**.

En la fig. 3.66-b se pueden medir las distancias **interplanares** entre los planos cristalinos para una muestra con 32 % de **dopaje**.

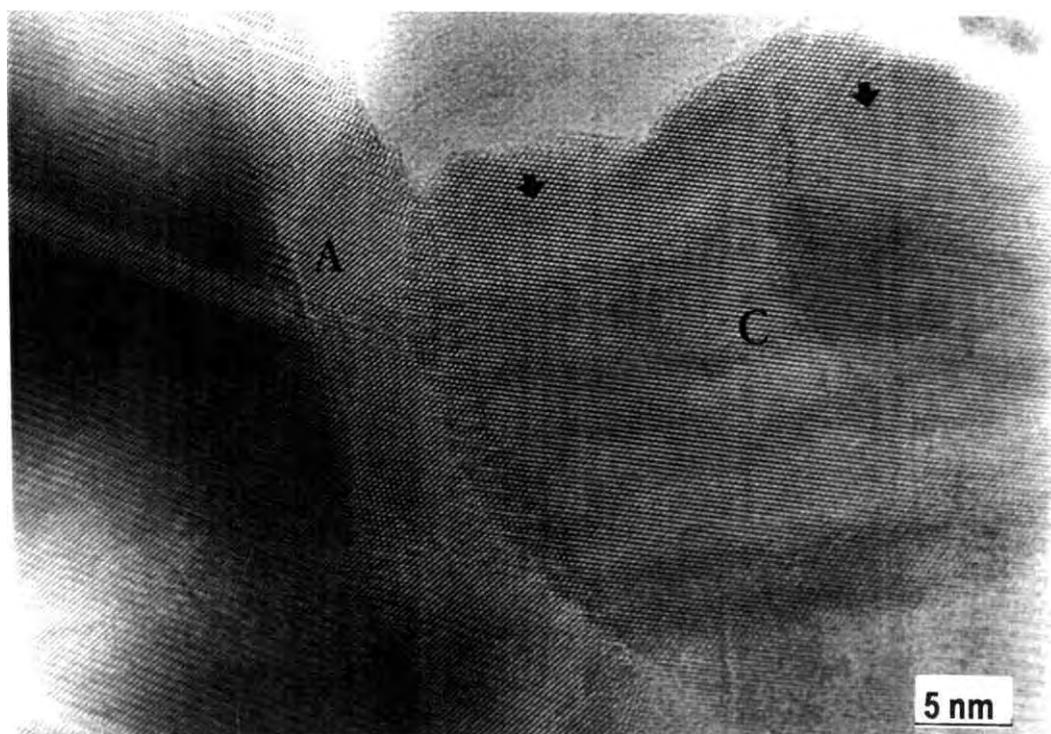
Zona E 2.74 Å E (110) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hex ó (105) de Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-hex ó (103) de Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-hex

Zona F 2.92 Å E (222) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cub ó (101) de Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-hex ó (100) de Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-hex.

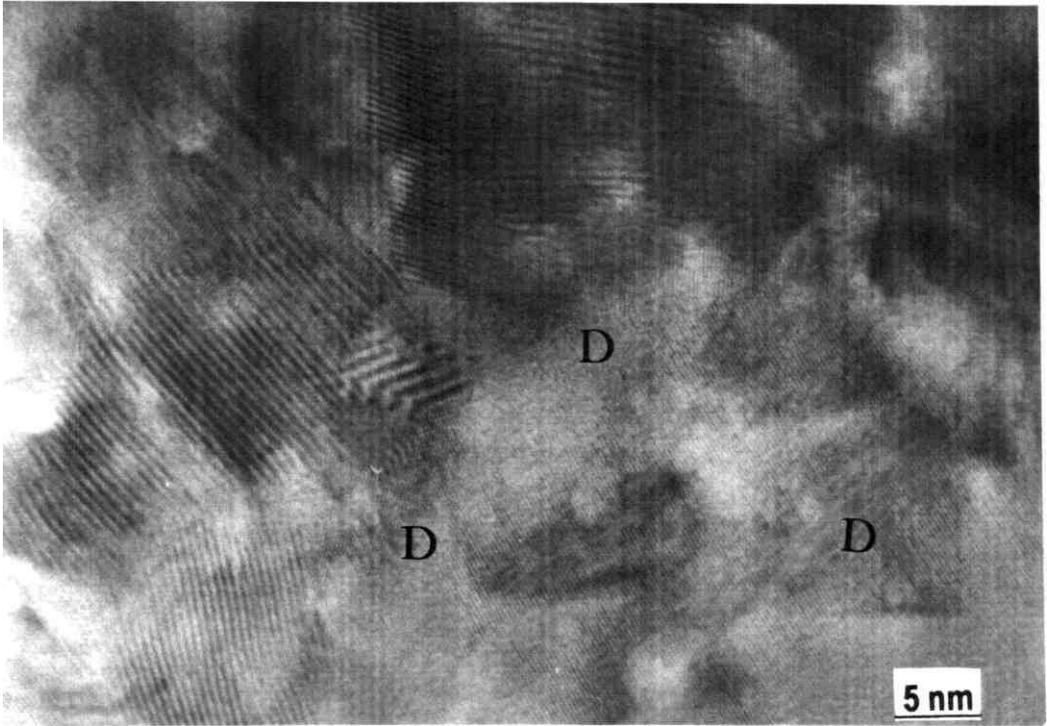
Lo observado por **HREM** nos muestra que los granos son cristalinos y pertenecen a compuestos de Zn, In y O; en el caso de **dopajes** mayores que 4 %, estas distancias **interplanares** se aproximan, pero no es categórico la pertenencia a algún compuesto específico.



*Fig. 3.65-a. Micrografía HREM de ZnO:In/vidrio con 4 % de dopaje, vemos los planos atómicos, bandas de Moiré y los bordes de granos.*



*Fig. 3.65-b. Micrografía HREM de ZnO:In/vidrio con 4 % de dopaje, vemos los planos atómicos, bandas de Moiré y la continuidad de los planos en los bordes de granos.*



*Fig. 3.66-a. Micrografía HREM de ZnO:In/vidrio con 16 % de dopaje, vemos los planos atómicos y muchas bandas de Moiré.*



*Fig. 3.66-b. Micrografía HREM de ZnO:In/vidrio con 32 % de dopaje, vemos los planos atómicos y otros desaparecen.*

**Resultados por TEM para muestras obtenidas a partir de solución alcohólica, sobre sustratos de Cloruro de Sodio.**

Se obtuvieron películas dopadas sobre sustratos de Cloruro de Sodio (ClNa) bajo las mismas condiciones que aquellas producidas sobre los sustratos de vidrio; en este caso es fácil desprender la película y ubicarla sobre las rejillas portamuestra para ser observado en el TEM.

La fig. 3.67 muestra la morfología de una película obtenida a 0% de dopaje; se observan tamaños de granos en el intervalo de 25 a 34 nm con un promedio de 30 nm, los bordes de grano no están bien definidos sobre estas se observan granos pequeños del orden de 8 nm las cuales se encuentran como escamas estas señalamos con flechas. El patrón de difracción corresponde al ZnO policristalino; los puntos cercanos al haz central es probablemente debido a la doble difracción.

En la fig. 3.68 vemos los granos de una muestra con 0.5 % en dopaje, estas tiene formas muy cristalinas que van desde 30 a 90 nm con promedio de 73 nm, sobre estos se observan también granos pequeños del orden de 7 nm. Estos granos son relativamente más grandes probablemente debido a que el tiempo de obtención en esta muestra en particular fue de 12 minutos, en comparación con las otras muestras cuyo tiempo de deposito es de 7 minutos en promedio. El patrón de difracción corresponde a ZnO policristalino.

En la fig. 3.69 vemos la morfología uniforme y compacta de una muestra con 1 % en dopaje; los granos tiene formas bien definidas cuyos tamaños se encuentran en el intervalo de 25 a 45 nm con promedio de 40 nm uniformemente distribuidos. Comparando con las muestras de 0 y 0.5 por ciento no se observa granos pequeños en forma de escamas, se observan muchas bandas de Moiré, quiere decir que el crecimiento del material es de forma laminar, los pocos espacios que hay en el material indica que son mas compactas. El patrón de difracción corresponde al ZnO policristalino.

La fig. 3.70 muestra la morfología de una película obtenida con 3 % de dopaje; los granos miden desde 15 a 30 nm con promedio de 21 nm, la distribución de los granos es bastante uniforme y también se observan las bandas de Moiré estas. En el patrón de difracción vemos puntos y anillos que pertenece a ZnO policristalino.

En la fig. 3.71 vemos la morfología de una película obtenida a 5% de dopaje, donde el tamaño de los granos varían desde 10 a 25 nm con promedio de 17 nm, los cuales forman un conglomerado de 90 nm; también se observan muchas bandas de Moiré, estas señalamos con flechas, indicando que el crecimiento del material es en forma laminar. Aquí también se observan conglomerados de granos cuyos bordes no se encuentran definidos, el patrón de difracción pertenece a ZnO policristalino.

En la fig. 3.72 vemos los granos de una película obtenida con 8% de dopaje; en este caso los granos son cada vez mas pequeños y varían desde 5 a 10 nm con promedio de 7 nm. Estos nanocristales forman conglomerados de 46 nm, siendo la distribución del material uniforme, también en estas vemos bandas de Moiré (señaladas con flechas) indicando crecimiento laminar del material. El patrón de difracción pertenece a ZnO policristalino.

De las micrografías se concluye que el tamaño de los granos disminuye a medida que aumenta el nivel de dopaje, siendo la distribución uniforme.

La morfología de las muestras es generalmente homogénea; la presencia de las bandas de Moiré sugiere que el crecimiento de las películas es de forma laminar.

El dopaje de Indio ingresa cambiando la morfología de los bordes de grano y a mayor dopaje se observa que disminuye el tamaño de grano.

Las películas dopadas usando solución alcohólica muestran en general una morfología mas compacta que aquellas obtenidas usando solución acuosa.

Los valores numéricos del tamaño de los granos, para las muestras obtenidas a partir tanto de soluciones acuosas como de alcohólicas se encuentran en la tabla 3.6 y tabla 3.7 respectivamente, obtenidas usando las técnicas de rayos-X, SEM, AFM y TEM de las películas de ZnO:In obtenidos en el presente trabajo.

In/Zn % at.	0%	2%	4%	8%	16%	32%
Rayos-X Prom	13-26 20	15-33 25	12-21 17	6-21 15	6-18 14	6-16 9
TEM Prom	15	18	20	10-35 18	10-20 12	7-25 9
Conglomerados Prom	30-110 49	25-70 50	20-90 60	70-300 150	40-150 97	80-300 190
SAED	Anillos	Anillos	Anillos	Anillos Puntos	Anillos Puntos	Anillos Puntos
SEM	110-250 140 Ancho 135 Largo 330	110-250 130	74-112 97	136-204  544-816	90-218 164	65-80  315
AFM Promedio	110-240 170		86-200 130	200-260 220		

Unidades de tamaño de grano en nm

Tabla 3.6. Comparación del tamaño del conglomerado de **granos** y de los granos cristalinos, determinado por diferentes técnicas para películas obtenidas usando solución acuosa.

In/Zn % at.		0.5%	1%	3%	5%	7%	8%
Rayos-X Promedio	17-39 27	30-40 34	30-43 36	24-33 27	28-36 31	27	
TEM Promedio Conglomerados	25-34 30	30-90 73	25-45 40	15-30 21	10-25 17 90	6-12 6 78	5-10 7 46

Unidades de tamaño de grano en nm

Tabla. 3.7. Comparación del tamaño de los granos obtenidos por **difracción de rayos -X y TEM**, para películas obtenidas usando solución alcohólica.

### Resultados complementarios de las técnicas usadas para el estudio de la estructura.

Se ha encontrado la existencia de picos en los difractogramas de rayos-X que se superponen a los picos que corresponden al ZnO. Estos corresponderían al  $\text{In}_2\text{O}_3$ -hex,  $\text{In}_2\text{O}_3$ -cub y  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ -Hexagonal según se puede deducir a partir de las tablas JCPDS, tarjetas 1451, 336, 416, 1442 respectivamente ver tabla 3.8.

En las imágenes obtenidas por HREM figs, 3.65 y 3.66 aparecen distancias interplanares que se aproximan a las fases mencionadas anteriormente estas se resumen en la tabla 3.9 y en el apéndice No. 16.

Con estas técnicas no fue posible determinar de manera categórica las fases posibles de los compuestos de indio en las muestras obtenidas a partir de solución acuosa.

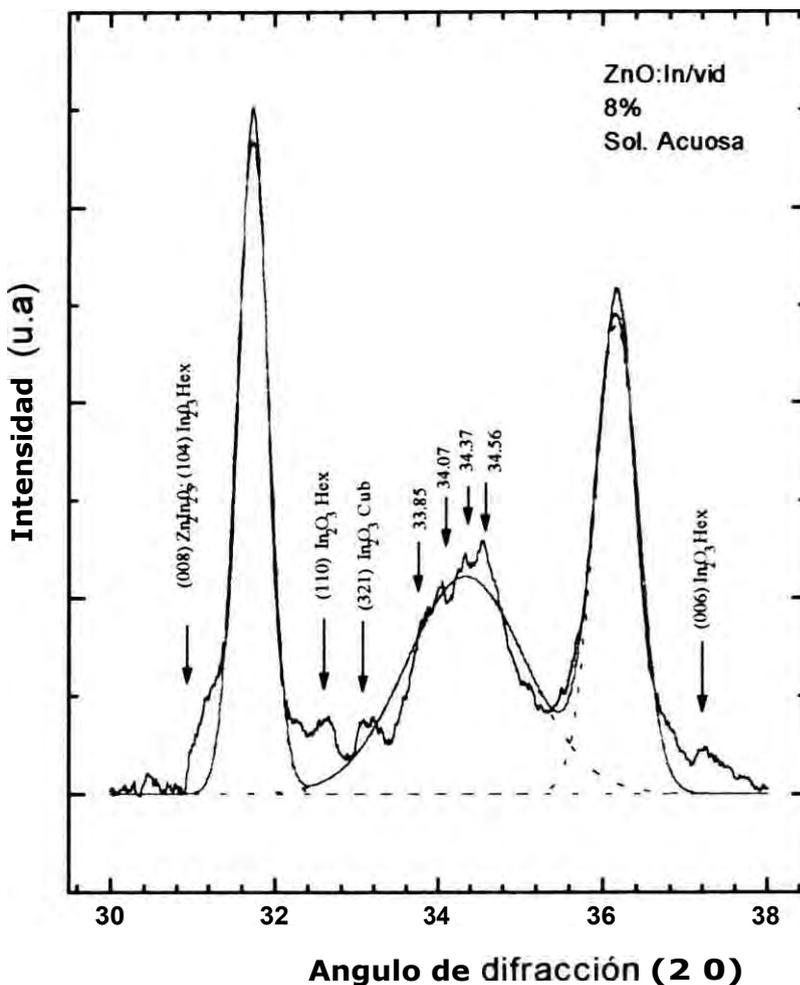


Fig. 3.73. Difractograma de rayos-X, para 8 % de dopaje donde se indica las posiciones donde deben aparecer los picos de las fases de Indio.

Los picos de los compuestos de Indio no aparecen en los difractogramas de rayos-X debido a que probablemente la proporción que existe en la películas son del orden de 1 a 5%, lo cual no es posible determinar por esta técnica. Las posiciones donde deberían aparecer los picos de las fases de indio se señalan en la fig. 3.73 que es el espectro ampliado para un dopaje de 8 %, la curva continua es el ajuste del difractograma y pertenece a ZnO básicamente.

Por difracción de electrones, gracias a la gran sensibilidad de poder detectar cantidades pequeñas se puede deducir la posible presencia de las fases de indio debido a que para dopajes mayores que 8 % aparecen puntos cercanos al centro que no pertenecen al ZnO. En el caso de las micrografías de HREM aparecen también distancias interplanares que se aproximan a los compuestos de Indio, en la tabla 3.10 se junta las tarjetas JCPDS de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cub, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hex, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Hex, que en mayor probabilidad pertenecen lo que hay en las películas dopadas obtenidas desde solución acuosa.

Compuestos	d	2θ	(h k l)
ZnO	2.917	30.624	(1 0 0)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.884	30.983	(0 0 8)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hex	2.883	30.994	(1 0 4)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -cub	2.921	30.581	(2 2 2)
ZnO	2.814	31.774	(1 0 0)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.827	31.624	(1 0 2)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.725	32.840	(1 0 3)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hex	2.743	32.619	(1 1 0)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -cub	2.704	33.103	(3 2 1)
ZnO	2.603	34.426	(0 0 2)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.601	34.454	(1 0 4)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -cub	2.529	35.467	(4 0 0)
ZnO	2.476	36.253	(1 0 1)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.463	36.450	(1 0 5)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hex	2.418	37.153	(0 0 6)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -cub	2.385	37.686	(4 1 1)
ZnO	1.911	47.540	(1 0 2)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.926	47.150	(0 0 12)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.051	44.119	(108)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hex	1.987	45.619	(024)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -cub	1.984	45.692	(431)
ZnO	1.625	56.604	(110)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.652	55.587	(0 0 14)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.607	57.285	(1 0 12)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hex	1.609	57.207	(2 1 4)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -cub	1.641	55.992	(6 1 1)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -cub	1.600	57.559	(6 2 0)
ZnO	1.477	62.865	(1 0 3)
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.455	63.932	(1 1 8)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hex	1.441	64.628	(2 0 8)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -cub	1.431	65.135	(5 4 3)

Tabla 3.8. Resumen de las tarjetas (JCPDS), para los compuestos posibles que forma el Indio en las películas dopadas, se aprecia la superposición de los picos.

No. de Neg.	192	919	175
Cod. de Mues	Z346	Z353	Z356
Magnificacion	760kX	760kX	760kX
	A	A	A
	2.92	2.47	2.92
	2.63	2.43	2.74
	2.53	2.40	
	2.51		
	1.97		

Tabla 3.9. Distancias **interplanares** obtenidas desde las **micrografías de HREM**, para las muestras obtenidas a partir de soluciones acuosas.

<b>ZnO</b>		<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hex</b>		<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cub</b>		<b>Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Hex.</b>	
d (Å)	(hkl)	d (Å)	(hkl)	d (Å)	(hkl)	d (Å)	(hkl)
2.814	100	3.97	012	5,060	200	5.79	004
2.603	002	2.883	104	4,130	211	3.84	006
2.4759	101	2.743	110	2,921	222	2.917	100
1.9111	102	2.418	006	2,704	321	2.884	008
1.6247	110	2.387	113	2,529	400	2.827	102
1.4771	103	2.258	202	2,385	411	2.725	103
1.4072	200	1.987	024	2,262	420	2.601	104
1.3782	112	1.814	116	2,157	332	2.463	105
1.3583	201	1.743	122	2,066	422	2.310	00 10
1.3017	004	1.694	018	1,984	431	2.184	107
1.2380	202	1.609	214	1,848	521	2.051	108
1.1816	104	1.584	300	1,788	440	1.926	00 12
1.0931	203	1.441	208	1,735	433	1.811	10 10
1.0638	210	1.371	220	1,686	500	1.684	111

Tabla 3.10. Distancias **Interplanares** según (JCPDS) de **ZnO**, **In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hex** y **Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Hexagonal**, tarjetas números, 361451, 22336 y 201442 respectivamente.

### 33.6. CONDUCTIVIDAD

Para determinar la conductividad eléctrica de las muestras obtenidas a diferentes dopajes se empleo el método de L. J. van der Pauw. En el equipo usado la caja de conmutadores fue configurada de tal manera que permita la medición de la resistencia entre cualquier combinación de los cuatro contactos ohmicos sobre la muestra.

La fig. 3.74 muestra la variación de la resistividad del óxido de zinc con dopajes de 2 y 5 %, con respecto al espesor. Las muestras fueron obtenidas a partir de una solución alcohólica. De la figura se observa que la resistividad disminuye a medida que aumenta el espesor desde:  $8 \times 10^{-4} \Omega\text{-m}$  hasta  $3 \times 10^{-4} \Omega\text{-m}$  cuando el espesor aumenta desde 280 nm a 600 nm respectivamente. En el caso de las muestras obtenidas con 2 % de dopaje, para espesores mayores de 600 nm no influye este parámetro en la variación de la resistividad del material. En el caso de las muestras obtenidas a 5 % de dopaje, el espesor influye en la resistividad hasta 400 nm, para espesores mayores que este valor se mantiene casi constante la resistividad.

De estas gráficas concluimos que la resistividad disminuye cuando el espesor aumenta; cuando el espesor de las películas es mayor que 400 nm no se nota mayor variación de la resistividad, siendo este valor el espesor crítico.

En la Fig. 3.75 se muestra la variación de la resistividad del óxido de zinc con respecto a diferentes niveles de dopaje de indio y su influencia del tipo de soluciones usadas (acuosa y alcohólica).

En el caso de las muestras obtenidas a partir de soluciones acuosas, la resistividad es  $24 \Omega\text{-m}$  ( $R_0 = 100 \text{ M}\Omega$ ) para muestras sin dopaje; conforme aumenta el nivel del porcentaje de indio en la muestra disminuye la resistividad hasta alcanzar un valor mínimo de  $0.06 \Omega\text{-m}$  ( $= 211 \text{ k}\Omega$ ) para un dopaje de 8 %, luego aumenta para 16 % ( $20 \Omega\text{-m}$ ) y a 32 % vuelve a disminuir la resistividad. Con estas muestras se alcanza una variación de 4 ordenes de magnitud para dopajes de hasta 8 %; para mayores niveles de dopaje la resistividad tiende a aumentar.

En el caso de las muestras obtenidas usando soluciones alcohólicas, la resistividad es  $24 \Omega\text{-m}$  ( $R_0 = 100 \text{ M}\Omega$ ) para muestras sin dopar; a medida que aumenta el dopaje disminuye sistemáticamente la resistividad hasta alcanzar  $2 \times 10^{-4} \Omega\text{-m}$  ( $= 50 \Omega$ ) para dopaje del 4 % (de In a Zn); se mantiene en este orden hasta niveles de dopaje del 6% para luego aumentar ligeramente la resistividad para niveles mayores se observa bastante dispersión en los resultados para muestras de 8 % de In/Zn; con estas muestras se alcanza variaciones de hasta 5 ordenes de magnitud.

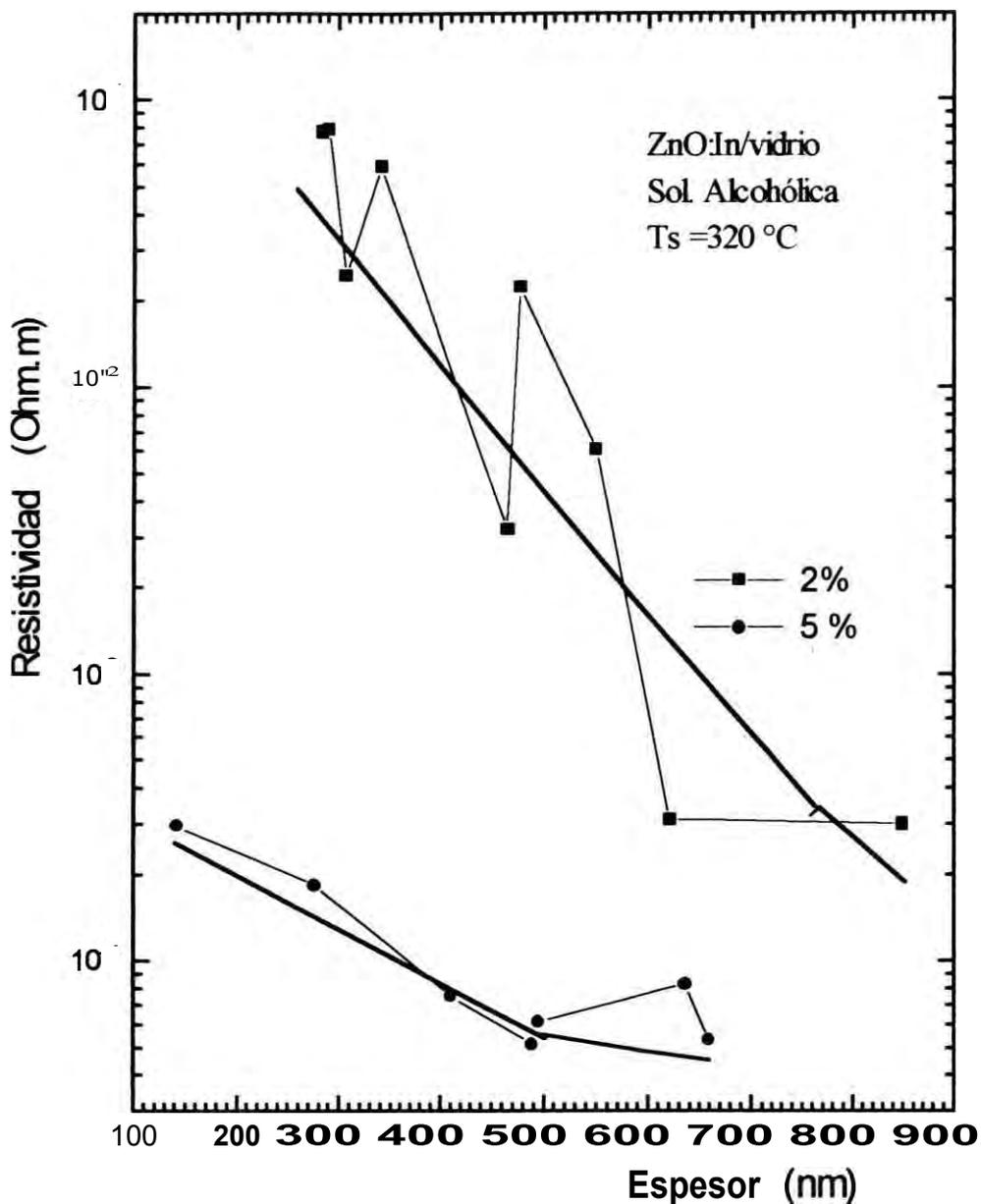


Fig. 3.74. Variación de la **resistividad** Vs. espesor, hay influencia hasta 400 nm.

Por estos métodos de obtención de las películas de oxido de zinc **dopado** con indio se fabricaron películas desde  $24 \Omega\text{m}$  ( $R_{\perp} 100 \text{ M}\Omega$ ) hasta  $2 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$  ( $= 50 \Omega$ ) cambiando las condiciones de fabricación, solvente y de las sales fuentes para el **dopaje**.

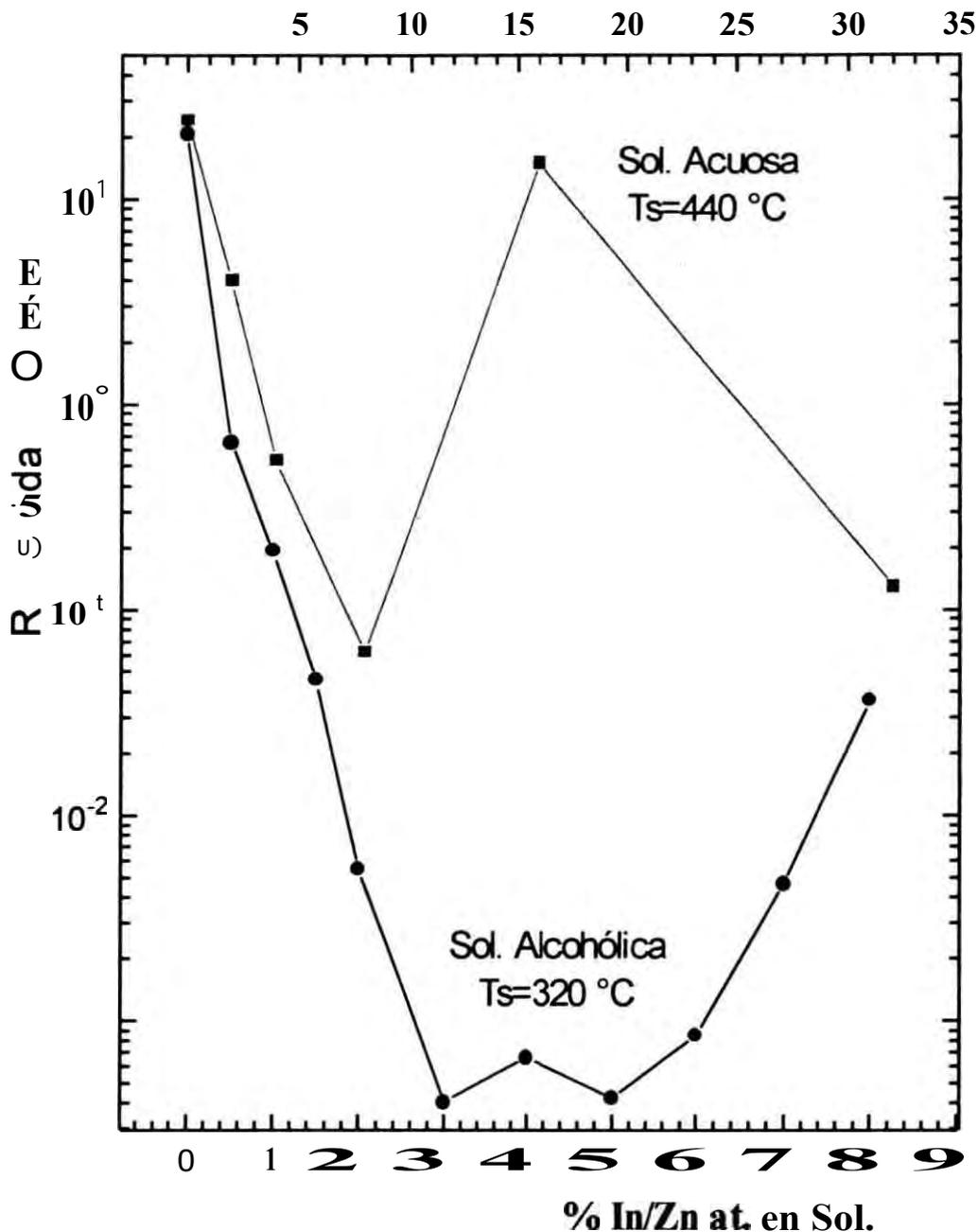


Fig. 3.75. Variación de la resistividad con respecto al nivel de dopaje. Para películas dopadas usando solución acuosa y alcohólica respectivamente.

Estos valores de la resistividad se midieron para muestras con espesores mayores de 400 nm, evitando de este modo la influencia del espesor en la conductividad; luego de medir varias muestras para cada nivel de dopaje se observa la tendencia a disminuir de la resistividad de las películas a medida que aumenta el dopaje.

Los valores numéricos de estos resultados podemos verlos en la tabla del apéndice No. 12 y 13 donde se muestra: el dopaje, el espesor y la resistividad respectiva de las películas de ZnO:In obtenidos en el presente trabajo.

### 3.3.7. Transmitancia óptica de las películas dopadas

En esta sección se presentaran los resultados de la **transmitancia** óptica de las muestras obtenidas (**ZnO:In/vidrio**), en el rango de 340 nm a 800 nm. Los espectros fueron obtenidos con **Monocromador RS-325 Optometric**.

La fig. 3.76 muestra la **transmitancia** óptica para las muestras obtenidas a partir de una solución acuosa; los niveles de **dopaje** varían desde 2 hasta 32 % (**In/Zn** ). Se observa que a medida que aumenta el **dopaje** la **transmitancia** disminuye; los espectros no presentan interferencia debido a la rugosidad de la superficies y el espesor de la película (son del orden de 230 nm). La **transmitancia** normal promedio es de 75 % del haz incidente

La fig. 3.77 muestra la **transmitancia** óptica para muestras obtenidas a partir de una solución alcohólica; los **dopajes** varían desde 0.5 hasta 8 % (**In/Zn**). A medida que aumenta el **dopaje** la **transmitancia** aumenta ligeramente, los espectros presentan interferencia debido a que la rugosidad de la superficies en este caso es menor en comparación con aquellas obtenidas a partir de una solución acuosa . El espesor de las películas fue del orden de 700 nm; en este caso la **transmitancia** óptica promedio fue de 83 %.

Los espectros tienen alta **transmitancia** óptica en el rango de 330 nm a 800 nm, para ambas formas de obtener las películas: **dopadas** y sin **dopar**.

Con los datos de la **transmitancia** óptica fue determinado el ancho de la banda prohibida usando el método que se desarrolló en un trabajo previo (7). Se obtuvo 3.28 eV para las películas sin **dopar** y en el caso de los **dopados** 3.42 eV

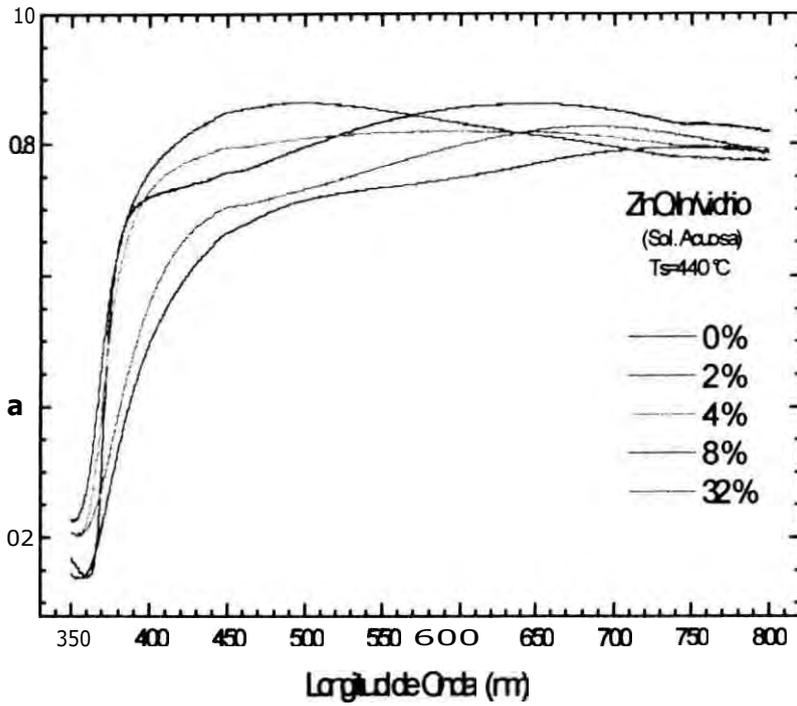


Fig. 3.76. *Transmitancia* óptica de las películas obtenidas usando una solución acuosa, para diferentes niveles de *dopaje*.

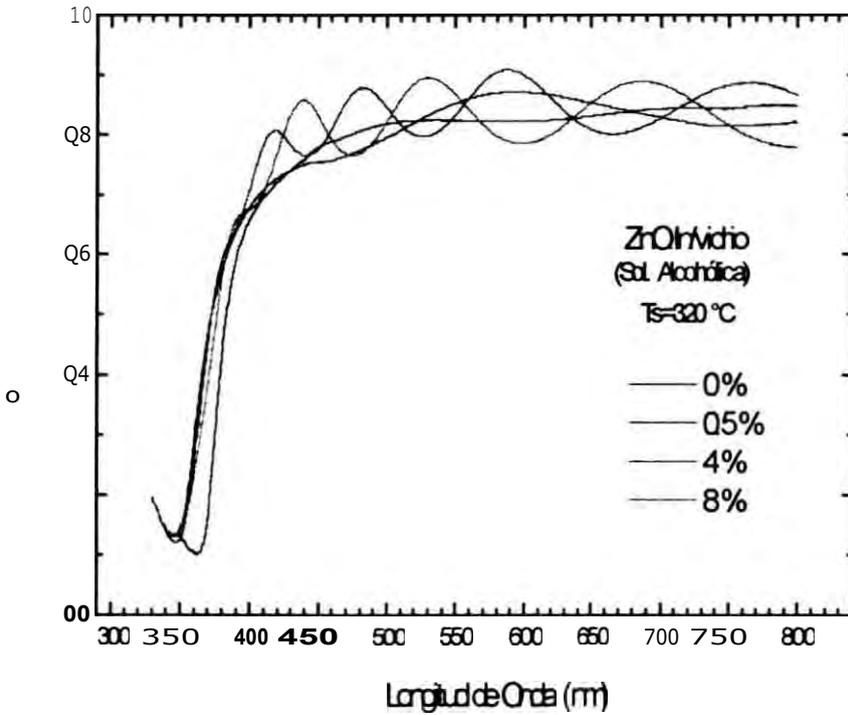


Fig. 3.77. *Transmitancia* óptica de películas obtenidas usando solución alcohólica, para diferentes niveles de *dopaje*.

## **CAPITULO IV**

### **ANÁLISIS y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES**

En esta sección se discutirá los principales resultados obtenidos en este trabajo. Con esta finalidad esta sección se organiza en tres partes:

- 1. Influencia de los parámetros termodinámicos en el crecimiento**
- 2. Microestructura y Composición de las películas**
- 3. Propiedades Eléctricas**

En cada caso se discutirá previamente en forma resumida, la teoría correspondiente y las referencias bibliográficas para luego en base a estos explicar los resultados obtenidos.

#### **4.1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS EN EL CRECIMIENTO**

Las características de las películas obtenidas por la técnica del rociado pirolítico son dependientes de las propiedades termodinámicas de las sales de partida. En nuestro caso se usó acetato de zinc, cuyo modelo molecular se muestra en la fig. 4.1 (44); En la fig. 4.2 vemos el análisis termogravimétrico (TG) y el análisis termogravimétrico diferencial (DTG) de algunos precursores más comunes usados en la obtención de ZnO. Estos resultados fueron tomado de S.A. Halay et. al. (45)

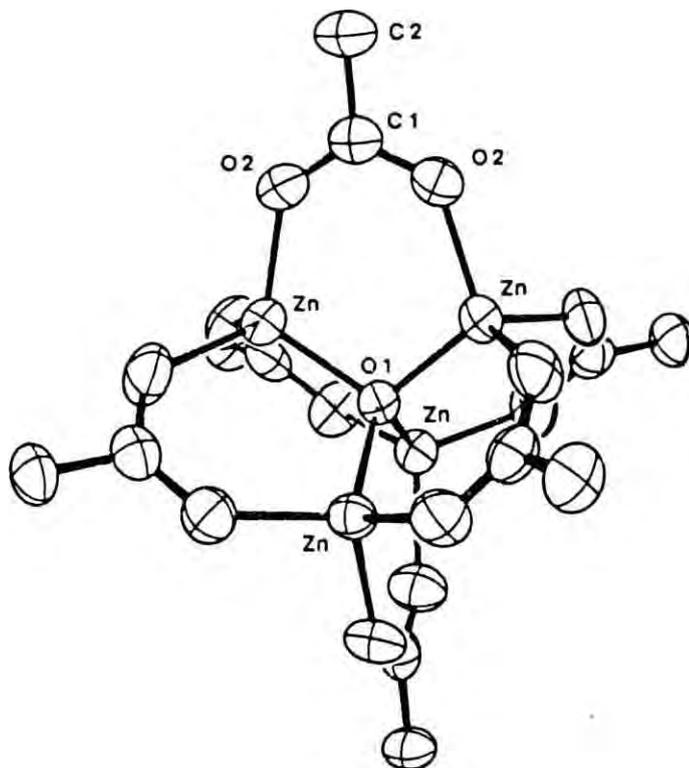


Fig. 4.1. Modelo Molecular del acetato de zinc ( $Zn_4(CH_3COO)_6$ ), tomado de *Hiltunen et al (44)*

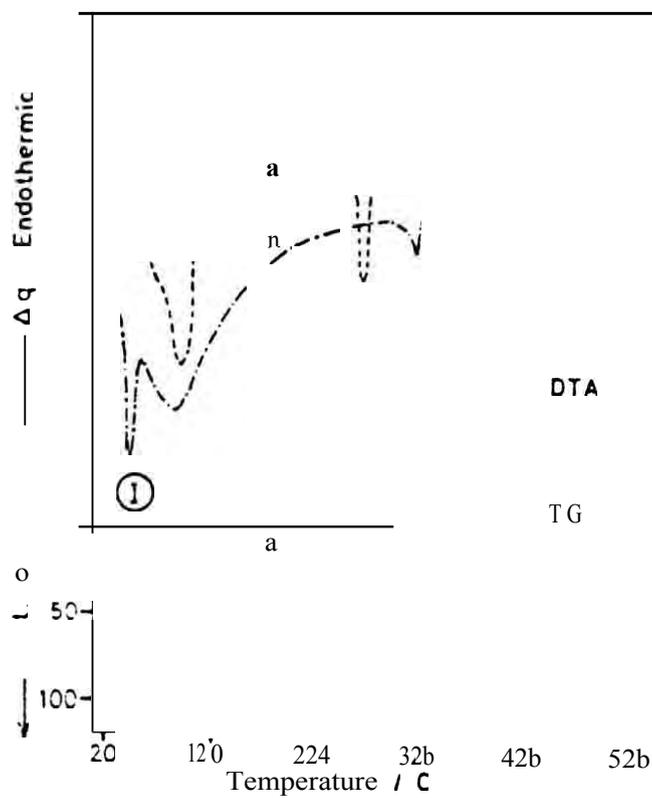


Fig. 4.2. Curvas de TG y DTA para (a) acetato de Zinc, (c) ~~nitrate~~ **nitrate** de zinc y (n) **nitrate** de zinc, llevado a cabo con  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de  $V_2$  ( $40\text{ ml}/\text{min}$ ). Tomado de S.A. *Halav et al. (45)*

En la fig. 4.2 parte (I), la curva (a) representa el análisis termogravimétrico (TG) del acetato de Zinc; Los dos escalones que aparecen representan las pérdidas de peso con respecto a la muestra original: el primer escalón de pérdida se encuentra en el rango de 50 a 95 °C, esta variación es debido a la deshidratación del  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El segundo escalón está localizado entre 215 y 300 °C que corresponde a la descomposición de la sal deshidratada  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  para formar ZnO como producto final. La curva (c) muestra dos escalones consecutivos en el intervalo de 300 a 490 °C, atribuidos a la deshidratación y descomposición respectiva del  $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (zitrato de zinc) con una pérdida de 49.9 % del peso original. Esta disminución sugiere la formación final del ZnO. Finalmente la curva (n) muestra dos escalones sucesivos de la deshidratación y la descomposición del nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para la formación del ZnO alrededor de 340 °C, con una pérdida total de 72.4 % de peso.

Las curvas del análisis termogravimétrico diferencial (DTA), de las sales precursoras para la obtención de ZnO, se muestran en la Fig. 4.2 parte (II). La curva (a) representa el DTG de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aquí aparecen dos picos donde el primer pico ancho es fuertemente endotérmico en 88 °C, la cual corresponde al escalón debido a la deshidratación. Seguido del segundo pico en 254 °C debido a la descomposición del acetato de zinc deshidratado. Del mismo modo en (c) se encuentran también dos picos endotérmicos para el zitrato de zinc en 300°C y 420°C. En el caso del nitrato de zinc aparece un pico endotérmico en 43 °C debido a la fusión de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Este es seguido por un pico ancho en 81 °C que corresponde al proceso de deshidratación; finalmente un pico relativamente pequeño en 307 °C que es atribuido a la descomposición del nitrato para formar ZnO.

De estos resultados se puede determinar los valores apropiados de las temperaturas de los precursores para la obtención de ZnO en atmósfera inerte de nitrógeno. Para la técnica del rociado pirolítico estos valores son de importancia y probablemente no varíen mucho cuando se pulveriza los precursores respectivos. En el caso del acetato de zinc, usado para la obtención de ZnO en el presente trabajo, los resultados TG y DTG indican que se obtiene el óxido de zinc a partir de 215 °C; este valor está de acuerdo con los valores obtenidos para las películas de ZnO ( $T_s \geq 210$  °C) tal como se mostró en las Fig. 3.1 y 3.15. Estos valores de temperatura cambian según el tipo de solvente donde se encuentra la sal o cuando se le añade sales adicionales, tales como acetato de indio ó cloruro de indio para el dopaje.

En la técnica del RP las gotas de una solución que contiene el material precursor en el solvente apropiado son finamente pulverizadas, transportados por un gas (aire) hasta la superficie caliente del sustrato (Fig. 2.2). Conforme las gotas avanzan por la tobera superior se van calentando produciéndose los siguientes procesos (J.A. Retamozo, Tesis Docteur de 3<sup>e</sup> cycle, Grenoble 1983):

Evaporación del solvente, fusión o eventual sublimación del acetato de zinc, evaporación o descomposición térmica de la sal para que finalmente se produzca la reacción pirolítica sobre el sustrato (este proceso se ilustra en la fig. 4.3).

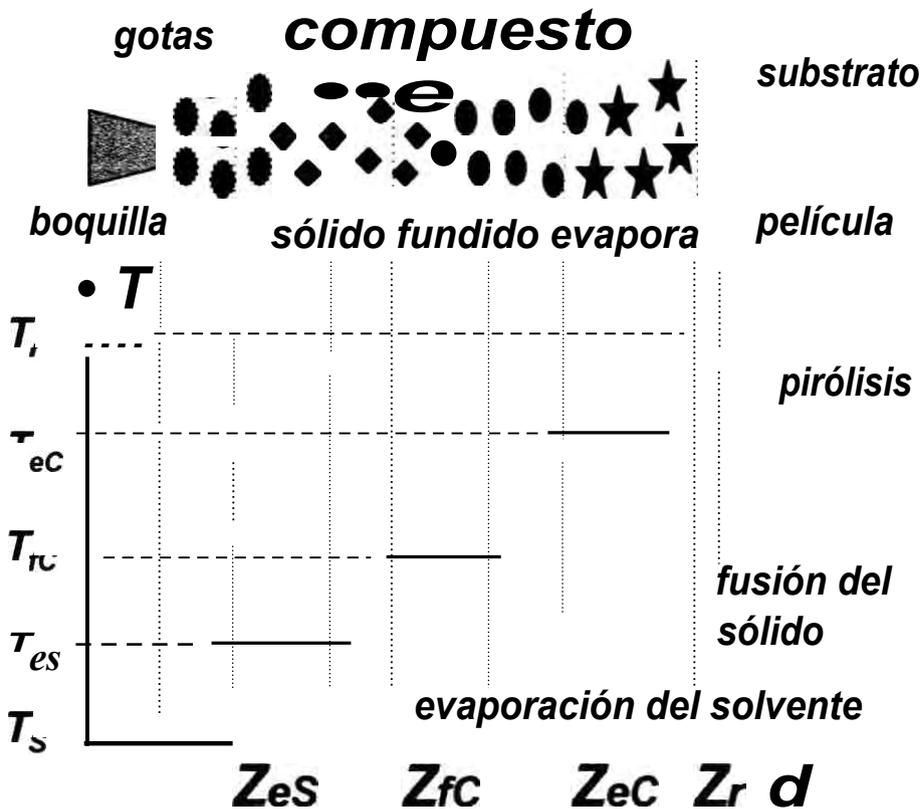


Fig. 4.3. Proceso *termodinámico* que sufre las gotas hasta llegar a la superficie del sustrato.

En el crecimiento de las películas además de las condiciones **temodinámicas** necesarias para su obtención es necesario caracterizar la aerodinámica de la atomización de la solución así como el proceso del impacto que sufren las gotas sobre el sustrato, ya que estos tienen efectos considerables sobre los detalles **microestructurales** de las películas obtenidas (fig. 3.28). Cuando **impactan** las gotas con el sustrato, estas pueden estar en el estado completamente líquido, parcialmente líquido (sólido-líquido) ó completamente sólido, dependiendo del tamaño de las gotas. En este proceso es determinante la temperatura del sustrato y el tamaño de las gotas: la correlación entre ellas determina que ocurra sucesivamente la evaporación del solvente, fusión del sólido, su descomposición y finalmente ocurra la pirólisis.

Las **micrografías** mostradas en la fig. 3.28, a, b, c nos indica que las gotas llegaron a la superficie aun con solvente, de manera que sobre el sustrato recién ocurre el proceso termodinámico. Esto probablemente se deba a que la temperatura del sustrato no **fué** aún el adecuado ó el tamaño de las gotas fue excesivamente grande, impidiendo que el proceso termodinámico ocurra antes que las gotas lleguen sobre el sustrato. En las películas obtenidas usando una solución alcohólica no se observa el impacto de las gotas sobre el sustrato, indicando que el proceso **temodinámico** se lleva a cabo según el esquema optimizado. Esto nos sugiere que para cada tipo de solución cambian los parámetros termodinámicos y cinéticos.

Se ha encontrado experimentalmente que durante el depósito de una película el aumento en la temperatura hace incrementar siempre la velocidad de la reacción pirolítica.

En base a la teoría de Arrhenius se puede establecer que la rapidez de crecimiento del depósito está relacionada a la temperatura mediante la siguiente relación (24).

$$V_c = V_0 e^{E_d / (k_B T)} \quad (4.1)$$

Donde:

- $V_c$  velocidad de crecimiento
- $V_0$  constante con unidades de velocidad
- $E_d$  energía de activación
- $k_B$  constante de Boltzmann
- $T$  temperatura de obtención.

Mediante una gráfica  $V_c$  vs  $1/T$  se puede determinar la energía de activación del proceso de depósito.

En nuestro caso particular la energía de activación,  $E_d$  para el ZnO/vid se dedujo a partir de la fig. 3.1. De ella se determinó un valor de 0.8 eV ( $12.8 \times 10^{-19}$  J) en esta región de bajas temperaturas (210 - 270 °C) el crecimiento de la película está limitado por la cinética de la reacción; este valor de la  $E_d$  obtenido es ligeramente mayor que para el caso de películas de óxido de estaño obtenido por la misma técnica (24). La energía de activación de la reacción se manifiesta en la temperatura de obtención de las películas ( $T_s$ ) para el caso de ZnO es mayor que para el óxido de estaño.

El perfil de las curvas ( $V_c$  vs. %In/Zn at.) varía según el tipo de solución y de la sal fuente usada. Las figs 3.26 y 3.27 muestran la variación del crecimiento de películas obtenidas usando una solución acuosa y alcohólica respectivamente. Se observa que el crecimiento disminuye drásticamente (4.5 veces) para un dopaje del 2%. Luego  $V_c$  empieza a aumentar para luego estabilizarse cuando el dopaje varía desde 8 % hasta 32 %. Para el caso de las soluciones alcohólicas la  $V_c$  aumenta linealmente a medida que ingresa el nivel de dopaje; así se observa un incremento desde 0.25 nm/s hasta 0.7 nm/s cuando el dopaje aumenta de 0 % hasta 7 % respectivamente.

## 4.2. MICROESTRUCTURA y COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS

La composición de las muestras obtenidas se determinó usando variadas técnicas tales como AES, EDS, RBS, DRX y Difracción de electrones; cada una de estas técnicas se complementan entre si en aspectos como la sensibilidad a la detección, estudio en la composición elemental a diferentes profundidades ó capas de la película, etc.

La composición elemental a diferentes profundidades (ó capas) se realizó usando la espectroscopia Auger y RBS; los resultados (fig. 3.8, 3.34 y 3.36) muestran lo siguiente:

La relación O/Zn . 1; esto es, existe ligeramente mayor oxígeno que Zn (exceso de oxígeno) en todas las muestras obtenidas, siendo mayor en las capas internas cercanas al sustrato. Para el caso de las muestras obtenidas usando solución acuosa, la proporción de In/Zn en las diferentes capas no se mantiene constante, la proporción, es menor en las capas cercanas a la superficie. Esto es que aparentemente el indio se difunde "hacia el fondo" (interface película sustrato) de las muestras. Las películas obtenidas con solución alcohólica la proporción In/Zn se mantiene casi constante, para cada nivel de dopaje, en toda la sección transversal. El análisis elemental por EDS de la proporción In/Zn nos confirma que hay una proporcionalidad entre la concentración (% at.) del indio en la solución y su concentración en la película (ver fig. 3.36), de modo que este parámetro puede ser cuantificado controlando la concentración de la solución pirolítica a pulverizar

La indexación de los difractogramas de rayos-X y los patrones obtenidos por difracción de electrones, así mismo comparando los resultados de las distancias interplanares con las tablas JCPDS, nos muestra que el material obtenido pertenece básicamente a ZnO policristalino de estructura wurtzita. Las muestras obtenidas a distintos dopajes de indio, mantienen la misma estructura básica, con crecimientos preferenciales que se intercambian entre las direcciones (002) y (101). Para el caso de las muestras obtenidas usando solución acuosa, cuando los dopajes son mayores de 4% (In/Z = 4), los análisis por difracción de electrones, HREM y RBS indican la probable formación de fases del óxido de indio zinc ( $Zn_2In_2O_3$ ) y/ó (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en algunas zonas de la película.

El ingreso del dopante indio en el óxido de zinc tiene un límite, esta evidencia nos da la presencia de sólidos con mayor tamaño tal como se aprecian en las micrografías SEM (figs. 3.38 - 3.40) y TEM (figs. 3.60 -3.64); en estas zonas se determinó por EDS la presencia de indio en mayor proporción. Esta morfología empieza a manifestarse para dopajes mayores a 8 %. lo cual sugiere que el indio empieza a formar compuestos con el zinc y oxígeno.

Por difracción de rayos-X no se puede distinguir las fases ZnO,  $Zn_2In_2O_3$  y  $In_2O_3$  (cúbico ó romboedral), ya que la posición de los picos aparecen casi en los mismos valores de 2 $\theta$ ; probablemente no se nota la presencia de los picos para las fases,  $Zn_2In_2O_3$  y  $In_2O_3$ , debido a que se encuentran aun en cantidades muy pequeñas (menor

que 3%) lo cual no puede ser detectado claramente por esta técnica. En cambio por **difracción** de electrones si hay evidencia de la presencia de estas fases mencionadas debido a que aparecen anillos ó puntos extras a **ZnO**, esto se puede ver en las **micrografías** figs. 3.61 al 3.64 cuyos valores numéricos de indexación se encuentran en el apéndice No. 10. Las **micrografías** obtenidas por **HREM**, imágenes de columnas de átomos nos dan también evidencia, ya que algunas distancias entre los planos pertenecen a las fases del óxido de indio ó óxido de indio zinc (ver figs. 3.65 - 3.66), los valores numéricos de la medición apreciamos en la tabla No 3.9.

La **micrografías** obtenidas por SEM y **AFM** nos muestra la morfología de las películas estas cambian debido a los siguientes factores: temperatura, proporción del **dopante**, tipo de solvente y el tipo de sal usada para el **dopaje**.

En las **películas sin dopar (ZnO/vidrio)** la morfología se altera con la temperatura (Figs. 3.9 -3.11). A bajas temperaturas ( $T_s \leq 320$  °C) la forma de los granos son **semiarcos** alargados; a temperaturas mas altas ( $T_s \geq 330$  °C) la forma de los granos es circular, presentan mayor **crystalinidad** y además se observa menor espacio **intergranular**. Este cambio en la forma del crecimiento en los granos se nota de forma clara en las **micrografías** SEM, **AFM**, TEM y **HREM** complementado por los patrones de **difracción** de rayos-X. A la temperatura de  $\approx 310$  °C el crecimiento preferencial cambia de la dirección (101) a (002); este cambio del crecimiento preferencial de los granos también lo confirma las imágenes obtenidas por SEM, **AFM** y las gráficas de textura determinadas a partir de los **difractogramas** de rayos-x (Figs. 3.15 y 3.17).

La morfología también se altera según el nivel de **dopaje** y del tipo de solvente. Para el caso de las muestras obtenidas a partir de una solución acuosa a medida que aumenta el **dopaje**, se distinguen cambios en el tamaño de grano y de las formas del conglomerado de los granos según se determino por TEM y **DRX**. Para el caso de **dopajes** mayores o iguales a 8 % aparecen generalmente dos fases las cuales son conglomerados sin bordes de grano definidos; a medida que aumenta la proporción de indio se va perdiendo la forma cristalina. Este resultado es **reconfirmado** por la **difracción** de rayos-X ya que cambian la intensidad de los picos y el plano (002) decrece con el aumento del **dopaje**.

Las imágenes de campo claro obtenidos por TEM de las muestras **dopadas** usando tanto soluciones alcohólicas como acuosas muestran la variación en forma y tamaño de los granos; las muestras **dopadas** obtenidas a partir de una solución acuosa, generalmente muestran espacios **intergranulares**. Las muestras obtenidas a partir de una solución alcohólica son mas compactas y el tamaño de grano promedio disminuye a medida que aumenta la proporción del **dopaje**. Los diámetros de granos de las muestras obtenidas a partir de una solución acuosa varía desde 30 hasta 6 **nm**, y aquellas muestras, **dopadas**, usando una solución alcohólica tienen diámetro entre 49 y 9 **nm**.

Las **películas** obtenidas usando una solución alcohólica no varían su estructura cristalina durante el proceso de **dopaje**; sin embargo se nota una variación en el crecimiento preferencial. En efecto en la dirección (002) se incrementa la intensidad

del pico cuando el dopaje (In/Zn %) se incrementa de 0 a 1 %; pero al seguir incrementándose el dopaje el pico en la dirección (002) decrece y finalmente se hace indistinguible para In/Zn %. En este último rango crece significativamente la dirección (101). De este modo la dirección preferencial varía de (002) a (101) según el incremento del dopaje. Además al determinar el parámetro de red en la dirección  $c$  aumenta ligeramente (6 %) cuando ingresa In en la muestra, sería un indicador de que para niveles altos de dopaje el indio estaría ocupando posiciones intersticiales.

De los resultados de la observación por HREM, para el caso de las películas sin dopar, se deduce que los granos de las películas tienen formas cristalinas bien definidas, ya que se observan columnas muy regulares de átomos; las distancias interplanares y las posiciones hexagonales indican que la red es del tipo ZnO- Wurtzita tal como se observa en la fig. 4.4.

En las muestras dopadas aunque los granos mantienen la misma estructura que aquellos sin dopar, las micrografías nos muestran que algunas distancias interplanares cuando los dopajes son altos (> 8%) pertenecen a la fase  $Zn_2In_2O_5$  y  $In_2O_3$  (cúbico y romboédrico); en algunas zonas de la muestra así mismo se observan defectos en la red cristalina (fig. 3.66 - b). Estos defectos aparecen para dopajes altos de indio.

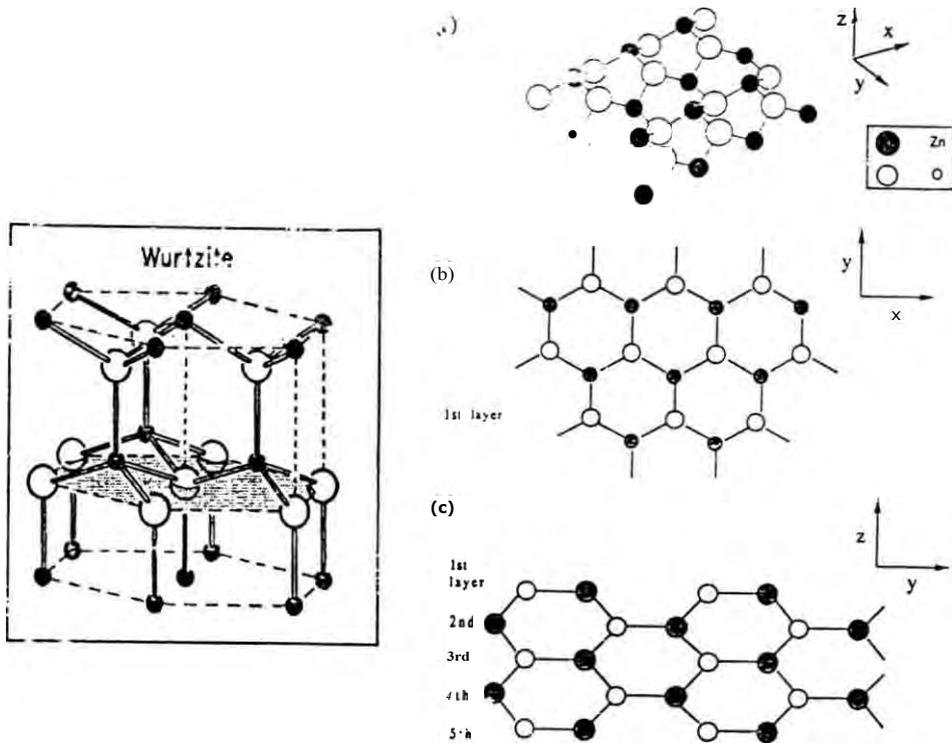


Fig. 4.4. Estructura Wurtzite de  $ZnO$  cristalino: (a) vista general de la red cristalina de  $ZnO$ , (b) Vista desde el eje Z ó de la dirección (1010); (c) vista lateral de la red cristalina de  $ZnO$

### 4.3. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE $ZnO$ y $ZnO:In$

En general el  $ZnO$  es un aislador, pero bajo ciertas condiciones de preparación podría comportarse como un semiconductor tipo n (9-11, 13-16) Los parámetros que contribuyen en la variación de la conductividad del  $ZnO$  en forma de película delgada pueden ser

- Vacancias de oxígeno
- La presencia de elementos quemisorvidos ó por desorción
- Presencia de dopantes
- Tamaño de granos
- Espesor de las películas
- Defectos en lo bordes de grano

En el presente trabajo hemos encontrado que las películas sin dopar a temperatura ambiente y presión normal no conducen; poseen resistencia cuadrada ( $R_{\square}$ ) del orden de  $R_{\square} \approx 20 \text{ M}\Omega$ . Esto es debido probablemente a que no hay vacancias de oxígeno; sin embargo las películas se hacen conductoras cuando son sometido a alto

vacío ( $\approx 7.5 \times 10^{-6}$  Torr). Este efecto probablemente se deba a la **desorción** de oxígeno de la superficie de la muestra cuando se hace el vacío, de modo que se generan vacancias de oxígeno. Esto permitió que se pudieran efectuar los análisis **Auger**, SEM y TEM sin que se produzca efectos por acumulación de carga electrostática perturbando la medida.

Las fig. 3.74 y 3.75 muestran las **resistividades** de las películas **dopadas**, bajo condiciones de temperatura ambiente y de presión atmosférica normal. El valor inicial de la **resistividad** para las películas sin **dopar** es  $22 \Omega\text{m}$ . La **resistividad** de las películas obtenidas usando solución acuosa disminuye hasta  $6 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$  ( $R_{\square} = 0.21 \text{ MS}^2$ ) para 8 % de **dopaje**; para **dopajes** mayores la **resistividad** tiende a aumentar. En el caso de las **películas** obtenidas usando soluciones alcohólicas la **resistividad** disminuye sistemáticamente hasta  $2 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$  ( $R_{\square} = 50 \Omega$ ) cuando el **dopaje** alcanza un valor de 4%; para **dopajes** mayores la **resistividad** se mantiene en ese orden de magnitud con ligera tendencia a aumentar.

Esta variación de la **resistividad** del ZnO debido al **dopaje** de In pueden ser consecuencia de algunos de los siguientes procesos:

1. Que un átomo de indio sustituye a un átomo de zinc en la red cristalina, aportando con un portador de carga negativa a la banda de conducción.
2. Que el átomo de indio ingresa a la red **intertisicialmente**, dando de este modo 3 portadores de carga al sistema, disminuyendo de manera drástica la **resistividad**.
3. Para **dopajes** mayores probablemente se forma nuevas fases como el  $\text{In}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$  ó  $\text{In}_2\text{O}_3$  aunque en cantidades relativamente pequeñas (menor que 3%).

Los casos 1 y 2 probablemente son los predominantes para **dopajes** menores, por eso cambia drásticamente la **resistividad**. Para el caso de **dopajes** mayores el caso 3 se hace visible, ya no hay mayor cambio de la **resistividad** debido a que el indio al ingresar, va formando nuevas fases con el zinc y el oxígeno de modo que no hay mayor contribución al número de portadores o cargas libres.

La variación del parámetro de red ( $c$ ) con respecto al nivel de **dopaje**, está relacionado a la variación de la **resistividad**, para las **películas** obtenidas desde solución alcohólica; en el caso de solución acuosa no correlaciona, tal como se aprecia en la fig. 4.5. Además de ser un indicador de la presencia de In en la red esto también permite discernir si el **dopaje** es **intertisicial** ó **sustitucional**.

El tamaño de los granos disminuye generalmente a medida que aumenta el nivel de **dopaje**, este proceso no favorece a la conductividad ya que se crean mas defectos en los bordes de grano, aumentando el factor de “**escatering**”. Esto indica que el incremento de portadores libres por acción del **dopaje** (aumento de portadores) compite con los efectos de “**escattering**” que hacen disminuir la conductividad.

La conductividad se ve favorecida con el incremento del espesor de la **película**; este resultado es debido a que el material durante el crecimiento se va haciendo más “compacto”, esto es la “conexión” entre los bordes de grano va incrementándose.

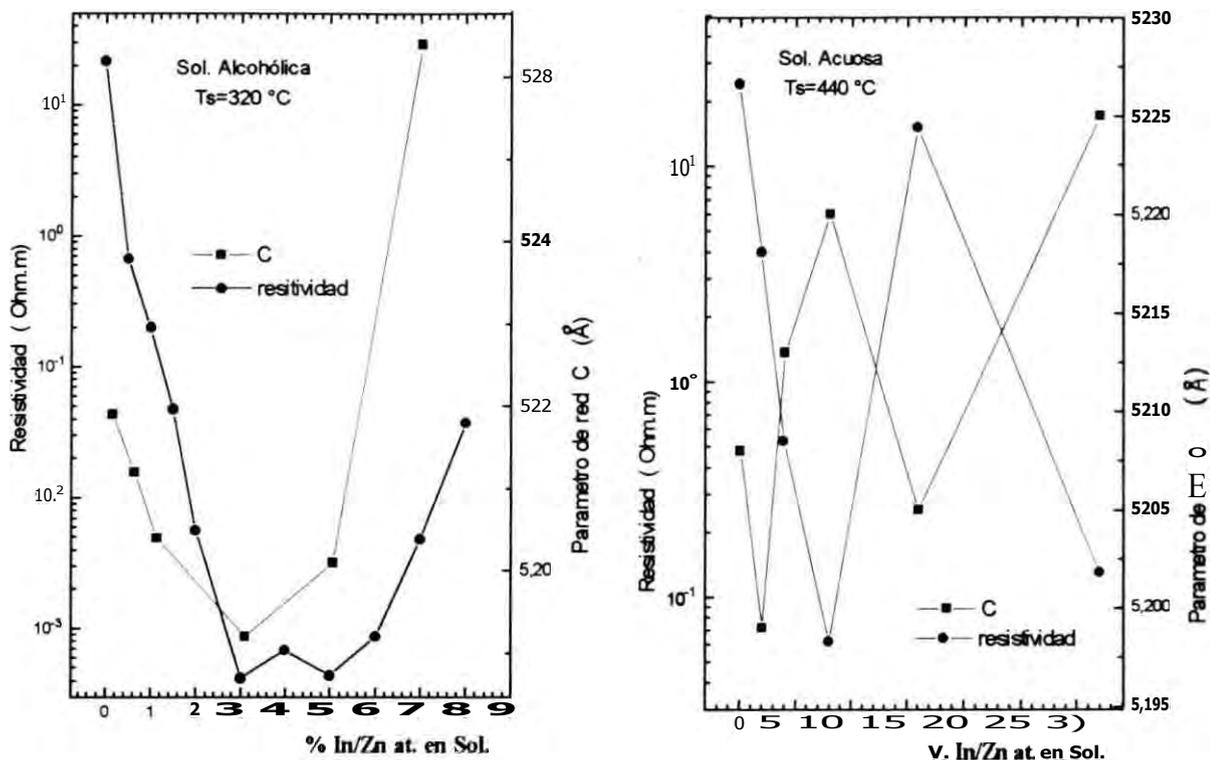


Fig. 4.5. Correlación del parámetro de red C vs. resistividad

La resistividad de las películas obtenidas a partir de una solución alcohólica es 4 ordenes de magnitud menor que las obtenidas a partir de una solución acuosa, bajo condiciones similares de sprayado.

Entre las principales razones de este efecto podemos mencionar:

- Que hay menor espaciamiento intergranular siendo la estructura más "compacta" en las películas obtenidas a partir de solución alcohólica respecto a aquellas películas obtenidas usando solución acuosa. En efecto los granos o conglomerados de estos últimos se encuentran aislados de modo que no contribuyen a la conductividad (ver figs. 3.57 a 3.62).
- En el caso de las películas dopadas usando solución acuosa el indio probablemente ingresa en la red con una contribución baja en el numero de portadores para dopajes menores a 8% at. y en el caso de dopajes mayores tiende a formar nuevas fases, no contribuyendo al incremento de portadores.

Las películas obtenidas en general, tienen un alto porcentaje de transmitancia: mayor que 80 %, (figs. 3.76 y 3.77), lo que les da una ventaja para ser utilizados como electrodos transparentes, útiles en diferentes aplicaciones tal como se menciona en la sección 1.2. del presente trabajo.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES APORTES y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

En este capítulo presentaremos las conclusiones y aportes obtenidos del trabajo realizado. También se dan sugerencias para continuar con el estudio del material y las posibles aplicaciones.

#### 5.1. CONCLUSIONES y APORTES

- En este trabajo se ha obtenido el ZnO y ZnO:In en forma de películas delgadas usando la técnica del RP, este sistema de obtención de películas involucra muchos parámetros, sin embargo, un control sistemático de ellos permite la obtención de películas reproducibles y con propiedades óptimas.
- Se **determinarán** los parámetros óptimos de fabricación; se efectuó el estudio de la cinética del crecimiento, composición química, caracterización estructural y eléctrica de las películas de ZnO.
- De los estudios realizados por **difracción** de rayos-X se concluye que las películas de ZnO obtenidas a diferentes temperaturas son **policristalinas**, con estructura hexagonal de tipo **wurtzita**. La dirección preferencial de crecimiento cambia de acuerdo a la temperatura de obtención; a bajas temperaturas predomina la dirección (101) y a altas temperaturas la dirección (002). Este cambio ocurre en el intervalo de 300 a 320 °C. Este efecto influye en la morfología, variando la forma de los conglomerados de granos.
- Se **determinarán** los parámetros de red cristalina, por métodos de iteración involucrando a todos los picos que aparecen en los **difractogramas** respectivos. En el caso de las muestras sin **dopar** a diferentes temperaturas hay un ligero cambio alrededor de 310 °C (donde hay cambio del crecimiento preferencial). Los parámetros de red cambian con el nivel de **dopaje** de una forma sistemática, los mismos que están muy bien correlacionados con la variación de la **resistividad** para el caso de las películas obtenidas a partir de soluciones alcohólicas.

- Se determinarán la presencia y distribución del **dopante** en diferentes capas de la película, con las técnicas RBS, AES y EDS. De modo que la razón **In/Zn % at**, (**dopaje atómico**) en la película y en el solvente son proporcionales, siendo controlado desde la solución. Las mismas técnicas fueron útiles en la determinación de la estequiometría de las muestras obtenidas.
- Para niveles bajos del **dopante** Indio (menores que 4%) es probable que ingrese a la red cristalina, en forma **sustitucional** o **intersticial**, del **ZnO** contribuyendo con cargas casi libres, mejorando así la conducción eléctrica del material. Cuando el nivel del **dopante** Indio es mayor, éste ingresa probablemente formando nuevas fases ya sea en forma de óxido de Indio-Zinc u óxido de Indio, de modo que no contribuye con cargas libres para mejorar la conductividad.
- Las técnicas usadas en la caracterización estructural se complementan para medir diferentes propiedades. En nuestro caso se pudo determinar mediante la **difracción** de electrones y las imágenes de alta resolución la presencia de posibles fases de indio, en películas obtenidas usando soluciones acuosas con niveles de **dopante** mayores del 8 %.
- Se estudió la morfología de las películas observando su dependencia con respecto a la temperatura, porcentaje del nivel de **dopaje** y tipo de solvente. Siendo las películas con mejor conducción eléctrica, las obtenidas usando solución alcohólica con un **dopaje** alrededor del 4 %, también en éstas se observó que su morfología es uniforme y compacta.
- Se desarrolló un sistema experimental para la caracterización eléctrica de películas delgadas usando el método de L. J. van **der Pauw**.
- Se **determinaron** los parámetros para la obtención de películas de **ZnO:In** por la técnica de **RP** de modo que la **resistividad** varía desde  $10 \Omega\text{m}$  hasta  $10^{-4} \Omega\text{m}$ .
- Todas las películas obtenidas, tienen buena **transmitancia** en el rango visible (400 nm a 800 nm), aquellas obtenidas a partir de solución alcohólica transmiten mejor, excepto a 0%, el cual muestra un aspecto blanquecino (lechoso), cuya **transmitancia** (es de  $\approx 35\%$ ) debido al “**scattering**”. De manera similar las películas obtenidas usando solución acuosa presentan también aspecto blanquecino para altas temperaturas. Generalmente las **dopadas** en solución alcohólica son menos rugosas que las obtenidas a partir de soluciones acuosas.
- Se determinó que el ancho de la banda óptica (**band gap**) de las películas **dopadas** ( 3.42 eV) es mayor que las de sin **dopaje** ( $\approx 3.28$  eV).

En general creemos haber cumplido con los objetivos inicialmente planteados en éste proyecto de investigación, de modo que nos pone en condiciones para empezar a desarrollar las posibles aplicaciones de este material.

## 5.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

En esta segunda etapa del trabajo hemos determinado los parámetros óptimos en la obtención de películas de **ZnO/vidrio** y **ZnO:In/vidrio** usando la técnica del RP. Al mismo tiempo se ha realizado el estudio de la cinética del crecimiento, composición química, caracterización estructural e eléctrica de las películas obtenidas.

Para los futuros trabajos, se sugiere realizar las siguientes actividades a fin de dar continuidad y aplicación al presente trabajo de investigación:

- Caracterizar las propiedades eléctricas, del óxido de zinc **dopadas** con **Sn**, Fe, Cu, Ni y Al. Realizando medidas por efecto Hall a diferentes temperaturas, al ser expuestas a diferentes gases, debido a que estos materiales tienen potencial uso como sensores selectivos de gases bajo ciertas condiciones.
- Estudiar la estructura y la morfología de las películas a diferentes profundidades por TEM y HREM de las muestras gruesas, usando métodos de adelgazamiento adecuados.
- Estudiar las propiedades eléctricas para niveles de **dopaje** determinados, correlacionando la variación del tamaño de grano y del espesor, para así formular un modelo de la variación de la **resistividad** para estos materiales.

## REFERENCIAS

1. Hecht Zajac "Optica" Fondo Educativo Interamericano, S.A. ©1977 pag. 312.
2. C. G. Granqvist and G. A. Niklasson "Thin Film Technology" © 1987, cap. 3. Physics Department, Chalmers University of Technology S-412 96 Gothenburg, Sweden.
3. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer "Sol-Gel science" The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, academic press, inc 1990.
4. John O'M. Bockris and Amulya K.N. Reddy "Modern electrochemistry" A Plenum/Rosetta Edition 1977 Vol. 2
5. Mooney J.B. and Radding S.B. "Spray Pyrolysis Processing" Ann. Rev. Mater. Sci. 1982, 12 pp. 81- 101
6. D. E. Lawrynowicz, E.L. Lavernia "Review: Sensor and techniques used to monitor processing parameters during spray atomization and deposition" Journal of Materials Science 30 (1995) 1125-1138
7. Francisco Paraguay Delgado "Obtención de películas delgadas de óxido de Zinc: Caracterización estructural y óptica" Tesis, Lic. UNI Facultad de Ciencias Lima Perú (1993)
8. Abel Gutarra Espinoza "Obtención de Películas Delgadas de Dioxido de Estaño y su Caracterización Óptica, Eléctrica y Estructural" Tesis, Lic. UNI Facultad de Ciencias Lima Perú (1990).
9. D. J. Goyal, Chitra Agashe, M. G. Takwale, and V.G. Bhide "Dopant induced modifications in the Physical properties of sprayed ZnO:In films" J. Mater. Res., Vol. 8 No. 5, (1993).
10. M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Konagai, M. Azomoza "Growth of textured ZnO:In thin films by chemical spray deposition" Thin Films, 229 (1993) 196-200.
11. Z. C. Jin, Hammborg and C. G. Granqvist, B.E. Sernelius and K. Berggren "Reactively sputtered ZnO:Al films for energy-efficient windows" Thin solid films, 164(1988)381-386
12. Walter Estrada Lopez. "Electrochromic dc sputtered Nickel-Oxide-Based films: optical, structural, and electrochemical characterization" Thesis for the degree of Doctor in Physics. Facultad de Ciencias UNI, Lima Perú 1990.
13. Y. Ohya, et. al., "Preparation of transparent, electrically conductive ZnO film from acetate and alkoxide" Journal of Materials Science 29 (1994) 4099-4103.

14. Hirotooshi Sato, et.al., "Highly transparent an conductive group IV impurity-doped ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering" *J. Vac. Technol. A* 11(6) 1993
15. J. Demarchant, Cocivera "Preparation and doping of zinc oxide using spray" *Chemistry of Materials* 7: 9 (1995).
16. Z. C. Tm, Hamberg and C. G. Granqvist "Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films " *J. Appl. Phys.* 64 (10), 15 November 1988
17. José Luis SOLIS Veliz. "Investigación de películas F delgadas de SnO<sub>2</sub> como sensores de gas" Tesis, Lic. UNI Facultad de Ciencias Lima Perú (1992)
18. H.Nanto, et. al., "Zinc Oxide thin film Chemical sensor in conjunction with neural network pattern recognition for trimethylamina and dimethylamine gases" *J. of Materials Science* 29 (1994) 6529-6532
19. G. Sbervegliere, et. al.. "Oxygen gas-sensing characteristic for ZnO(Li) sputtered thin films" *Sensor and Actuators B*, 7 (1992) 747-751.
20. T. Itoh and T. Suga "Scanning force microscope using a piezoelectric microcantiliver" *J. Vac. Sci. Technol. B* 12(3) 1994.
21. Ann-Jen Yen, et. al., "Electrical properties of multilayer-chip ZnO Varistor in a MOist-Air Environment" *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (11) 1994.
22. Ludwing Reimer "Transmission Electron Microscopy, Physics of image formation and microanalysis" Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1984 pag. 126.
23. Yasutaka Takahashi, et. al., "Photoconductivity of Ultrathin Zinc Oxide " *Jpn. J. Appl. Phys.* V01. 33(1994) pp. 6611-6615
24. M. Miki-Yoshida and E. Andrade "Growth and Structure of Tin Films Obtained by an Improved Spray Pyrohydrolysis technique" *Thin solid Elms*, 224 (1993) 87-96
25. K. L. CHOPRA et al, *Physics of thin films*" Advanced in research and development Vol. 12, pag 172. Academic Press 1982.
26. D. E. lawrynowicz, et al, *Journal of Materials Science* 39 (1995) 1125-1138
27. Cullity, B.D., "Elements of X- Ray difraccion", Addison Wesley Company. inc 1978.
28. Leonard C. Feldman and James W. Mayer "Fundamentals of surface and thin film analysis", North-Holland 1986. cap. 11.
29. Wei-Kan Chu et. al. "Backscattering Spectrometry" Academic Press ©1978.

30. Ludwig Reimer "Scanning Electron Microscopy, Physics of image formation and microanalysis" Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1985 Cap 1
31. L. Eckertová and T. Ruzicka, 1992, **Diagnostics and Applications of thin Films**, 10P Publishing Ltd, London.
32. P. J. Goodhew and F.J. Humphreys, 1988, **Electron Microscopy and Analysis**, Edit. Taylor & Francis, London.
33. M. Von Heimendahl, 1980, **Electron Microscopy of Materials**, Academic Press, New York.
34. J. A. Belk, 1979, **Electron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials**, Applied Science Publishers Ltd., London.
35. P. B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson. D.W. Pashley and M.J. Whelan, 1969, **Electron Microscopy of thin Crystals**, Butterworths, London.
36. M. José Yacamán/José Reyes, **Microscopía Electrónica, una vision del microcosmos**; Fondo de cultura económica México O 1995.
37. M. José Yacamán and M. Avalos-Borja, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 34 (1992)55.
38. G. Thomas and M.J. Goringe, 1979, **Transmisión Electron Microscopy of Materials**, John Wiley & Sons, New York.
39. G. Thomas, *Acta Microscópica*, 1(1992)1.
40. O. Krivanek, 1988, en **High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques** (P. Buseck, J. Cowley, and C. Eyring, eds.), Oxford University Press.
41. L. J. van der Pauw, *Philips Res.*, Rep. 13 (1958)
42. Frederic Caillaud, et. al., "Effects of pH of The Solution on the deposition of Zinc Oxide films by spray Pyrolysis" *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (4) 1993
43. C. Barret and T.B. Massalski, **Structure of Metals**, Pergamon Oxford ©1980, pag. 204.
44. Hiltunen, L.; Leskela, M.; Makela, M.; Niinisto, L. *Acta. Chem. Scand A*. 1987, 41, 548.
45. S. A. Halay et al, **Journal of Molecular Catalysis Chemical** 98 (1995) L63-168
46. M.E. Day **Thin Solid Films**, 254 (1995) 285-290
47. P. Wismann and K. Muller in **Suerface Physics**. Springer-Verlag Berlin 1975.