



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS  
DE LOS MATERIALES

**“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE ITO POR  
TÉCNICAS COMBINADAS DE SOL-GEL Y EL EFECTO DE SU  
CRECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES FUNCIONALES”**

Tesis que para obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los  
Materiales presenta:

**Ing. Jonathan Paniagua Méndez**

Asesora: Dra. María Eugenia Contreras García  
(IIMM-UMSNH)

Asesor externo: Dr. Joaquín de la Torre Medina  
(IIM-UNAM-Unidad Morelia)

Morelia, Michoacán, Enero 2020

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia.

A mis profesores y amigos.

Al Instituto en Metalurgia y Ciencia de los Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme una beca con número 472984.

Al proyecto Conacyt CV2017-2018 A1-S-36506.

Al proyecto UNAM PAPIIT IN106619.

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
ÍNDICE.....	ii
RESUMEN.....	xiv
ABSTRACT .....	xv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.    Objetivos.....	2
1.1.1 Objetivo general .....	2
1.1.2 Objetivos particulares .....	2
1.2. Justificación.....	3
1.3. Hipótesis .....	4
1.4. Metas científicas/tecnológicas.....	5
CAPÍTULO 2. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	6
2.1 Teoría de bandas: Semiconductores .....	6
2.2 Óxidos conductores transparentes .....	12
2.2.1 Conductividad de los TCO .....	13
2.3 Óxido de indio-estaño (ITO) .....	15
2.4 Métodos de síntesis de películas de ITO .....	18
2.5 Recubrimiento por centrifugación .....	20
2.6 Deposición electroforética.....	22
2.6.1. Parámetros relacionados con la suspensión.....	23
2.6.2 Parámetros relacionados con el proceso.....	25
2.7 Sinterización.....	25
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	28

3.1 Materiales y composición química.....	28
3.2 Desarrollo experimental .....	29
3.2.1. Preparación del sol de ITO .....	29
3.2.2. Obtención de las películas delgadas de ITO.....	31
3.2.3 Diseño experimental .....	35
3.3 Caracterización de las películas delgadas de ITO .....	38
3.3.1. Difracción de rayos-X .....	38
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido .....	39
3.3.3 Microscopía de fuerza atómica.....	40
3.3.4. Espectroscopia UV-Vis .....	40
3.3.5 Método de cuatro puntas.....	41
3.3.6 Nanoindentación .....	42
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	43
4.1. Caracterización estructural .....	43
4.1.1 Cristalinidad .....	43
4.1.2 Tamaño de cristalito .....	50
4.2 Caracterización morfológica.....	53
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido .....	53
4.2.2 Microscopía de fuerza atómica.....	59
4.3 Caracterización óptica .....	60
4.3.1 Transmisión óptica .....	61
4.3.2 Determinación de la banda prohibida ( $E_g$ ) .....	64
4.4 Caracterización eléctrica.....	66
4.5 Caracterización mecánica .....	70
4.6 Análisis del diseño experimental 2 <sup>3</sup> para el proceso de deposición electroforética .....	74

4.6.1 Transmisión óptica .....	75
4.6.2 Resistencia eléctrica .....	79
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	84
CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO .....	86
REFERENCIAS .....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Estructura de bandas de un semiconductor y distribución Fermi-Dirac. [11] .....	6
<b>Figura 2.2</b> Amplificación de la función de distribución Fermi-Dirac cerca del fondo de la banda de conducción. En la escala de esta ampliación, el valor 1 de $f_{FD}(E)$ estaría a 1000 km hacia la derecha y la $E_F$ un metro debajo de esta figura. [1] .....	7
<b>Figura 2.3</b> (a) Enlace covalente en el Si o Ge. Cada átomo provee cuatro electrones para enlazarse covalentemente a sus vecinos. (b) Cuando un átomo de Si o Ge es reemplazado con un átomo de valencia 5, hay un electrón adicional que no participa en los enlaces covalentes. (c) Si un átomo de Si o Ge es reemplazado por un átomo de valencia 3, un electrón de sus átomos vecinos no está pareado en un enlace covalente. [11] .....	9
<b>Figura 2.4</b> (a) Niveles de energía de los estados donadores. (b) Niveles de energía de los estados aceptores. [11].....	9
<b>Figura 2.5</b> En un semiconductor, la energía de Fermi se mueve hacia el medio de la brecha conforme incrementa la temperatura [11].....	10
<b>Figura 2.6</b> Diagrama esquemático mostrando la trayectoria seguida por un electrón que es desviado por dispersión, donde $\mathcal{E}$ es la dirección del campo eléctrico [12]. .....	11
<b>Figura 2.7</b> (a) Sitios catiónicos en la estructura cúbica $In_2O_3$ [23], (b) Celda unitaria del ITO obtenida a partir del programa Materials Studio versión de prueba. ....	16
<b>Figura 2.8</b> Estructura de bandas de $In_2O_3$ y de ITO. [24].....	17
<b>Figura 2.9</b> Diagrama de fases del sistema binario $In_2O_3-SnO_2$ en función de la temperatura [27]. .....	18
<b>Figura 2.10</b> Proceso de depósito por centrifugación para la elaboración de películas delgadas. ....	21
<b>Figura 2.11</b> Ilustración esquemática del proceso de deposición electroforética. (a) Catódica (b) Anódica.....	23
<b>Figura 2.12</b> Curvas TG/DTA de un gel orgánico de ITO. [17].....	26
<b>Figura 2.13</b> Patrón de difracción de rayos-X de películas de ITO elaboradas por el método sol-gel y sinterizadas a un temperatura (a) 450 °C (b) 500 °C. [17,19] .....	27

<b>Figura 3.1</b> Diagrama de flujo de la metodología experimental para la elaboración de películas delgadas de ITO. ....	28
<b>Figura 3.2</b> Solución precursora de complejos metal-citrato. ....	30
<b>Figura 3.3</b> Sol precursor de ITO obtenido por el método complejo polimerizable. ....	30
<b>Figura 3.4</b> Equipo de centrifugación utilizado para el recubrimiento de sustratos. ....	31
<b>Figura 3.5</b> Diagrama del proceso de depósito por centrifugación para la elaboración de películas de ITO. ....	33
<b>Figura 3.6</b> Diagrama del proceso de depósito electroforético para la elaboración de películas de ITO. ....	34
<b>Figura 3.7</b> Planteamiento del diseño experimental. ....	35
<b>Figura 3.8</b> Vista geométrica del diseño experimental factorial $2^3$ [50]. ....	35
<b>Figura 3.9</b> Representación geométrica de los contrastes correspondientes a los principales efectos e interacción en el diseño $2^3$ . (a) Efectos principales (b) Interacción entre dos factores (c) Interacción entre tres factores [50]. ....	36
<b>Figura 3.10</b> Difractómetro de rayos-X marca Bruker modelo (a) D2 Phaser y modelo (b) D8 Advance. ....	39
<b>Figura 3.11</b> Microscopio electrónico de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM. ....	39
<b>Figura 3.12</b> Microscopio de fuerzas atómicas JEOL JSOM-5200 Scanning Probe Microscope. ....	40
<b>Figura 3.13</b> Espectrofotómetro UV-Vis modelo Lambda 25 de la marca Perkin-Elmer. ....	41
<b>Figura 3.14</b> (a) Fuente programable marca Keithley modelo 2450 y (b) Diagrama de cuatro puntas lineal. ....	41
<b>Figura 3.15</b> Nanoindentador Hysitron Nanomechanical Test Instruments. ....	42
<b>Figura 4.1</b> Patrón de difracción de rayos-X de películas delgadas de ITO (PDF 01-083-3350). ....	43
<b>Figura 4.2</b> Difractograma de una película de ITO crecida por centrifugación y sinterizada a 500 °C (a) y familias de planos simétricos para cada pico identificado en la celda unitaria de ITO (b) obtenidos a partir del programa Materials Studio con la versión de prueba. ....	44

<b>Figura 4.3</b> Patrones de difracción de rayos-X para las películas de 1 a 5 capas depositadas por centrifugación y sinterizadas a una temperatura de 500 °C durante 1 h. ....	47
<b>Figura 4.4</b> (a) Película de ITO crecida por deposición electroforética sobre aluminio y sinterizada a una temperatura de 500 °C por 1 h, (b) Patrón de difracción de rayos-X de la película de ITO crecida por deposición electroforética sobre sustrato de aluminio electropulido. ....	48
<b>Figura 4.5</b> Patrón de difracción de rayos-X de una película de ITO antes (a) y después (b) del crecimiento por deposición electroforética. ....	49
<b>Figura 4.6</b> Relación tamaño de cristalito - capas depositadas para las películas crecidas por centrifugación. ....	51
<b>Figura 4.7</b> Relación tamaño de cristalito - espesor de película para las películas crecidas por deposición electroforética. ....	52
<b>Figura 4.8</b> Micrografías SEM a de una película de ITO crecida por a) centrifugación y b) deposición electroforética, sinterizadas a 500 °C durante 1h. ....	53
<b>Figura 4.9</b> Micrografía con electrones secundarios de una película de ITO crecida por a) centrifugación y b) deposición electroforética, sinterizadas a 500 °C y recubierta con cobre. ....	54
<b>Figura 4.10</b> Razón de depósito de las películas delgadas de ITO elaboradas por centrifugación. ....	55
<b>Figura 4.11</b> (a) Micrografía SEM de la sección transversal de una película de ITO crecida por centrifugación de cinco capas obtenida por electrones secundarios. Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva, contribución al análisis elemental debida a (b) oxígeno, (c) indio y (d) estaño. ....	56
<b>Figura 4.12.</b> Análisis elemental por espectroscopia de rayos-x de energía dispersiva (EDS). ....	57
<b>Figura 4.13</b> Micrografía de la sección transversal de una película de ITO crecida por deposición electroforética a (a) 10000 y (b) 15000x. Análisis lineal de la sección transversal (c) y micrografía SEM de la zona de barrido (d). ....	58
<b>Figura 4.14</b> Imagen 2D (a) y 3D (b) obtenidas por AFM de una película de ITO depositada por centrifugación y sinterizada a 500 °C. ....	59

<b>Figura 4.15</b> Imagen 2D (a) y 3D (b) obtenidas por AFM de una película de ITO crecida por deposición electroforética y sinterizada a 500 °C. ....	60
<b>Figura 4.16</b> Macrografía de película de ITO crecida por centrifugación y sinterizada a 500 °C mostrando la transparencia de la película en el sustrato de vidrio. ....	61
<b>Figura 4.17</b> Espectro de transmisión por espectroscopía UV-Vis de las películas de ITO obtenidas por centrifugación de 1 a 5 capas. ....	62
<b>Figura 4.18</b> Variación de la transmitancia (T) en función del número de recubrimientos para las películas de ITO depositadas por centrifugación. ....	63
<b>Figura 4.19</b> Espectro de transmitancia (T), absorbancia (A) y reflectancia (R) con espectroscopía UV-Vis de una película de ITO de una (a) y cinco capas (b) depositada por centrifugación y sinterizada a 500 °C. ....	64
<b>Figura 4.20</b> Diagrama de Tauc para el cálculo de la banda prohibida ( $E_g$ ). ....	65
<b>Figura 4.21</b> Gráfica de resistencia contra corriente eléctrica (0 – 0.01 A) para las películas de ITO de una a cinco capas elaboradas por centrifugación y sinterizadas a 500 °C. ....	67
<b>Figura 4.22</b> Gráfica de resistencia de película y resistividad contra número de capas depositadas. ....	68
<b>Figura 4.23</b> Gráfica $R_s$ vs I con un barrido de corriente eléctrica de 0 - 1 A. ....	70
<b>Figura 4.24</b> Gráfico de superficie de una película de ITO crecida por centrifugación con huellas del indentador. ....	71
<b>Figura 4.25</b> Curvas carga-desplazamiento para las películas de ITO crecidas por centrifugación. ....	72
<b>Figura 4.26</b> Micrografía de la superficie de una película de ITO crecida por deposición electroforética con huellas del indentador. ....	73
<b>Figura 4.27</b> Curvas carga-desplazamiento para las películas de ITO crecidas por deposición electroforética. ....	74
<b>Figura 4.28</b> Espectro de transmisión por espectroscopía UV-Vis de las películas de ITO elaboradas por deposición electroforética. ....	75
<b>Figura 4.29</b> Porcentaje de transmisión óptica obtenidas en los experimentos del diseño factorial $2^3$ . ....	76
<b>Figura 4.30</b> Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la transmitancia de las películas crecidas por deposición electroforética. ....	79

<b>Figura 4.31</b> Gráfica de resistencia contra corriente para las películas de ITO elaboradas por deposición electroforética y sinterizadas a 500 °C. ....	80
<b>Figura 4.32</b> Valores de resistencia eléctrica ( $k\Omega \text{ sq.}^{-1}$ ) obtenidos en los experimentos del diseño factorial $2^3$ . ....	81
<b>Figura 4.33</b> Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la resistencia de hoja de las películas crecidas por deposición electroforética. ....	83

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Valores de resistividad y transparencia de películas de ITO para diferentes técnicas de procesamiento. ....	19
<b>Tabla 3.1</b> Características de las especies químicas utilizadas para la elaboración del sol precursor .....	29
<b>Tabla 3.2</b> Matriz de diseño factorial $2^3$ .....	37
<b>Tabla 3.3</b> Valores de las variables de entrada. ....	37
<b>Tabla 3.4</b> Tabla de experimentos.....	38
<b>Tabla 4.1</b> Comparación del espaciamiento interplanar de las películas de ITO obtenidas por centrifugación con valores obtenidos de una tarjeta de difracción. ....	46
<b>Tabla 4.2</b> Comparación del espaciamiento interplanar de la película de ITO crecida por deposición electroforética sobre sustrato de aluminio con valores obtenidos de una tarjeta de difracción. ....	48
<b>Tabla 4.3</b> Comparación del espaciamiento interplanar de la película de ITO correspondiente a la muestra E2 crecida por deposición electroforética con valores obtenidos de una tarjeta de difracción. ....	50
<b>Tabla 4.4</b> Cuantificación elemental de la película de ITO crecida por centrifugación. ....	57
<b>Tabla 4.5</b> Porcentajes de transmisión, absorción y reflexión para las películas crecidas por centrifugación de 1 a 5 capas. ....	64
<b>Tabla 4.6</b> Resistencia de película ( $R_s$ ) y resistividad ( $\rho$ ) para la serie de películas elaboradas por centrifugación.....	69
<b>Tabla 4.7</b> Porcentajes de transmisión, absorción y reflexión para las películas crecidas por deposición electroforética. ....	77
<b>Tabla 4.8</b> Resistencia de película ( $R_s$ ) y resistividad ( $\rho$ ) para la serie de películas elaboradas por deposición electroforética. ....	82

## TABLA DE SIMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Magnitud</b>	<b>Unidades</b>
<i>a</i>	Parámetro de red	Å
<i>a</i>	Radio de la partícula	m
<i>A</i>	Absorción	%
<b>A</b>	Área	m <sup>2</sup>
<i>d</i>	Distancia interplanar	Å
<i>e</i>	Carga del electrón	C
<b>E</b>	Campo eléctrico	V cm <sup>-1</sup>
<b>E<sub>c</sub></b>	Energía de la banda de conducción	eV
<b>E<sub>F</sub></b>	Energía de Fermi	eV
<b>E<sub>g</sub></b>	Brecha de energía	eV
<b>E<sub>v</sub></b>	Energía de la banda de valencia	eV
<b>H</b>	Dureza	Pa
<i>h</i>	Constante de Planck	eV s
<b>h</b>	Desplazamiento	m
<b>I</b>	Intensidad de corriente eléctrica	A
<b>K</b>	Factor de forma	-
<b>k</b>	Constante de Boltzmann	eV K <sup>-1</sup>
<b>L</b>	Longitud	m
<b>N<sub>d</sub></b>	Concentración de átomos donadores	átomos m <sup>-3</sup>
<b>N<sub>a</sub></b>	Concentración de átomos aceptores	átomos m <sup>-3</sup>
<b>n</b>	Concentración de electrones	e <sup>-</sup> m <sup>-3</sup>
<b>n<sub>i</sub></b>	Concentración intrínseca	m <sup>-3</sup>
<b>P</b>	Carga mecánica	N

<b>p</b>	Concentración de huecos	$p^+ \text{ m}^{-3}$
<b>Q</b>	Calor	J
<b>Q</b>	Carga eléctrica	C
<b>R</b>	Reflexión	%
<b>R</b>	Resistencia eléctrica	$\Omega$
<b>R<sub>s</sub></b>	Resistencia de película	$\Omega \text{ sq.}^{-1}$
<b>r<sub>i</sub></b>	Radio iónico	Å
<b>T</b>	Transmisión	%
<b>T</b>	Temperatura	°C
<b>t</b>	Espesor	m
<b>t</b>	Tiempo	s
<b>V</b>	Potencial	V
<b>v<sub>d</sub></b>	Velocidad de deriva	$\text{M s}^{-1}$
<b>E</b>	Módulo de Young	GPa
<b>z</b>	Valencia	-
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficiente de absorción	$\text{cm}^{-1}$
<b><math>\beta</math></b>	Ancho medio de pico	-
<b><math>\epsilon</math></b>	Constante dieléctrica	$\text{F m}^{-1}$
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda	m
<b><math>\sigma</math></b>	Conductividad	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
<b><math>\mu</math></b>	Movilidad electrónica	$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b><math>\rho</math></b>	Resistividad eléctrica	$\Omega \cdot \text{cm}$
<b><math>\tau</math></b>	Tamaño promedio de cristalito	m
<b><math>\nu</math></b>	Frecuencia	$\text{s}^{-1}$
<b><math>\theta</math></b>	Ángulo	Grados
<b><math>\chi</math></b>	Electronegatividad	-
<b><math>\zeta</math></b>	Potencial zeta	V

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de fuerzas atómicas
AZO	Oxido de zinc-aluminio
CVD	Deposición química en fase vapor
EPD	Deposición electroforética
FTO	Oxido de estaño-flúor
ITO	Oxido de indio-estaño
KE	Energía cinética
PE	Energía potencial
PTFE	Poli (tetrafluoruro de etileno)
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TCO	Óxidos conductores transparentes
TG	Análisis termogravimétrico
DTA	Análisis térmico diferencial

## RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en la elaboración de películas delgadas de ITO para aplicaciones optoelectrónicas mediante la combinación de los métodos de recubrimiento por centrifugación (spin coating) y deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés). Inicialmente el sustrato de vidrio previamente limpiado fue recubierto mediante la técnica de centrifugación utilizando una solución de ITO obtenida por el método sol-gel, partiendo de una solución de sales inorgánicas de indio y estaño.

Se elaboró una serie de películas desde una hasta cinco capas con la finalidad de estudiar el crecimiento de la película por esta técnica y obtener los mejores resultados. Posteriormente se estudió el crecimiento de la película por deposición electroforética mediante un diseño experimental con la finalidad de estudiar las variables que más influyen en el depósito y optimizar la cantidad de experimentos. Se utilizó una celda de teflón (PTFE) de 4 ml de volumen y un contra electrodo de platino. Finalmente, las películas obtenidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, difracción de rayos-X, nanoindentación, espectroscopia UV-Vis y prueba de cuatro puntas.

Las películas delgadas elaboradas exhibieron una buena uniformidad y adherencia, dando como resultado una alta homogeneidad estructural. Los patrones de difracción de rayos-X, mostraron los picos característicos de la estructura cúbica, el tamaño promedio de cristalito fue de 25 nm calculado con la ecuación de Scherrer. El análisis SEM mostró una superficie uniforme a lo largo del sustrato y un espesor submicrónico. La resistividad de las películas se mantuvo en el rango de  $\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  para las elaboradas por centrifugación y de  $\sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  para las de deposición electroforética. Todas las películas mostraron una alta transmisión óptica ( $> 80\%$ ) en el rango de 380 a 740 nm y un valor de ancho de banda prohibida de 3.9 eV.

RECUBRIMIENTO, TCO, SEMICONDUCTOR, ÓXIDO, TRANSPARENTE

## ABSTRACT

The present work focuses on the elaboration of thin films of ITO for optoelectronic applications by combining the spin coating and electrophoretic deposition (EPD) methods. Initially the previously cleaned glass substrate was coated by the centrifugation technique using an ITO solution obtained by the sol-gel method, starting with a solution of inorganic salts of indium and tin.

A series of films from one to five layers was elaborated in order to study the growth of the film by this technique and obtain the best results. Subsequently, the growth of the film was studied by electrophoretic deposition through an experimental design in order to study the variables that have more influence in the deposit and optimize the amount of experiments. A 4 ml Teflon cell (PTFE) and a platinum counter electrode were used. Finally, the films obtained were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, atomic force microscope, nanoindentation, UV-Vis spectroscopy and four-pointed test.

The elaborated thin films exhibited good uniformity and adhesion, resulting in high structural homogeneity. The X-ray diffraction patterns showed the characteristic peaks of the cubic structure, the average crystallite size was 25 nm calculated by Scherrer equation. The SEM analysis showed a uniform surface along the substrate and a submicron thickness. The resistivity of the films remained in the range of  $\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  for those produced by centrifugation and  $\sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  for the electrophoretic deposition. All films showed high optical transmission ( $> 80\%$ ) in the range of 380 to 740 nm and a bandwidth value of 3.9 eV.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Las ventanas cumplen una función muy importante en casas y edificios, ya que no solo permiten el paso de la luz y ahorran energía eléctrica, sino que también regulan la temperatura. Las ventanas inteligentes son una nueva generación de dispositivos que aprovechan la energía solar para controlar eficientemente el flujo de radiación electromagnética [1,2]. El interés en la investigación de esta tecnología ha aumentado rápidamente debido a sus prometedoras ventajas, como la disminución en el consumo de energía, evitando el uso de costosos sistemas de calefacción, refrigeración e iluminación.

El rendimiento de las ventanas inteligentes recae en gran parte en la conducción óptima de los electrones a través del electrodo conductor, así como su transparencia óptica [3,4]. Los materiales adecuados para su elaboración son conocidos como óxidos transparentes conductores (TCO) y han sido de gran interés en las últimas décadas debido a sus propiedades únicas de alta conducción eléctrica y transparencia, además de su estabilidad química [5].

El ITO es el material que exhibe las propiedades optoelectrónicas más importantes y el más utilizado dentro de los TCO [6], lo que lo hace un material deseable para su aplicación en ventanas inteligentes. Debido a su alta conductividad puede transportar eficientemente a los electrones y su alta transparencia permite el paso de la luz visible. Las películas de ITO pueden ser elaboradas por varias técnicas como, CVD, sputtering y spray pyrolysis. Sin embargo, a pesar de ser técnicas muy eficientes, se requieren inversiones muy altas para manufacturar estos dispositivos en una escala comercial.

Una alternativa más simple y muy eficiente es la técnica sol-gel, ya que es una técnica muy versátil y fácilmente adaptable a la producción comercial. El objetivo de esta investigación es fabricar películas de ITO por el método sol-gel sobre sustratos no conductores mediante las técnicas de recubrimiento por centrifugación y deposición electroforética para ventanas inteligentes.

## **1.1. Objetivos**

### *1.1.1 Objetivo general*

- Obtener películas delgadas de ITO por técnicas sol-gel a partir de una solución precursora simple depositada por las técnicas combinadas de recubrimiento por centrifugación y deposición electroforética.

### *1.1.2 Objetivos particulares*

- Preparar una solución precursora homogénea y libre de precipitados por el método complejo polimerizable (sol-gel).
- Producir por el método de centrifugación películas delgadas de ITO y estudiar su crecimiento mediante el análisis de sus propiedades.
- Obtener por el método de deposición electroforética películas delgadas de ITO crecidas a partir de las obtenidas por centrifugación y estudiar sus propiedades.
- Caracterizar las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de las películas de ITO.

## **1.2. Justificación**

Actualmente, el ITO es el material más utilizado en aplicaciones optoelectrónicas por excelencia, ya que exhibe las mejores propiedades de transparencia óptica y conductividad eléctrica, además de una alta estabilidad química, por lo que ha sido ampliamente utilizado para la elaboración de dispositivos solares, siendo un componente fundamental en la investigación de esta tecnología. (Impacto científico)

Los métodos preferidos para la producción de películas de ITO incluyen técnicas de deposición física y química en fase vapor [6–10]. Estas técnicas producen películas de alta calidad, pero su costo es elevado, no se pueden recubrir grandes superficies y la tasa de depósito es muy baja, sin mencionar la complejidad de los equipos, lo que complica su producción comercial y limita su aplicación. (Impacto económico)

La técnica sol-gel para la producción de diferentes sistemas cerámicos en película delgada, es un proceso amigable con el medio ambiente, tiene ventajas como una excelente homogeneidad molecular, un fácil control del espesor en la película, alta capacidad para recubrir grandes superficies y es un procesamiento simple y de bajo costo. (Impacto ambiental)

El estudio de la producción de películas de ITO por la técnica sol-gel es de gran interés para su aplicación en ventanas inteligentes ya que ofrece una alternativa eficiente y confiable, que potencialmente podría incrementar sustancialmente su producción comercial. Lo anterior justifica el estudio ya que ofrece una opción viable de fabricación, más fácilmente comerciable y con propiedades adecuadas para su funcionamiento. (Impacto tecnológico)

### **1.3. Hipótesis**

La técnica sol-gel ha demostrado la posibilidad de obtener películas delgadas de óxidos metálicos, la cual es económica y relativamente fácil de implementar. El depósito por centrifugación ha sido ampliamente estudiado para la elaboración de películas delgadas de ITO, una característica de esta técnica es la alta homogeneidad superficial, sin embargo, el crecimiento de la película por esta técnica es complicado. Por otro lado, el proceso de deposición electroforética ofrece una alternativa de crecimiento eficiente con el único requisito que el sustrato sea conductor, por lo que aplicando los procesos combinados de recubrimiento por centrifugación (spin coating) y deposición electroforética (EPD), se piensa será posible depositar y obtener películas delgadas y homogéneas de ITO con una alta transparencia óptica y una baja resistencia eléctrica.

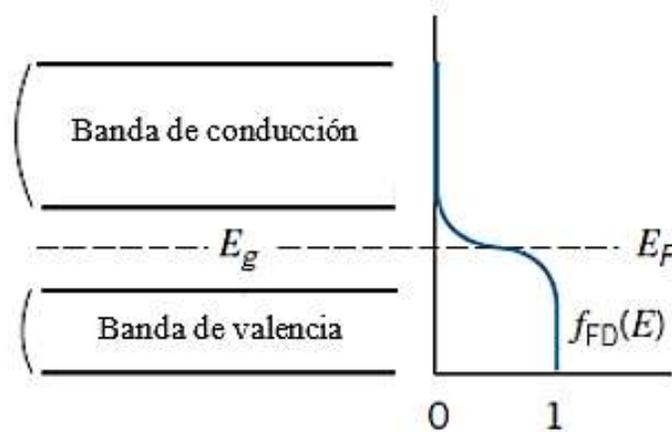
#### **1.4. Metas científicas/tecnológicas**

- Crecer las películas de ITO por la técnica de deposición electroforética mediante un diseño experimental a partir de las obtenidas por recubrimiento por centrifugación.
- Analizar el efecto del crecimiento de las películas en sus propiedades optoelectrónicas.
- Obtener películas delgadas y homogéneas de espesor  $< 1 \mu\text{m}$ .
- Obtener una resistividad en las películas  $\sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ .
- Obtener una transmisión del espectro visible (380-740 nm)  $\sim 80\%$ .

## CAPÍTULO 2. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Teoría de bandas: Semiconductores

Un semiconductor es un material con una energía de banda prohibida  $E_g$  del orden de 1 eV entre la banda de valencia y la banda de conducción. A  $T = 0$ , todos los estados en la banda de valencia están llenos y todos los estados en la banda de conducción están vacíos. Es importante tener presente que la distribución Fermi-Dirac es una función de escalón a  $T = 0$  y da una probabilidad de ocupación exactamente de 1 para todos los estados debajo de la energía de Fermi  $E_F$  y de 0 para todos los estados por encima de la  $E_F$ . A medida que se incrementa la temperatura, algunos estados arriba de  $E_F$  son ocupados y algunos estados bajo  $E_F$  están vacíos. A temperatura ambiente, la relación entre la energía de Fermi, las bandas de valencia y conducción, y la distribución de energía del electrón se muestran en la Figura 2.1, la brecha es mucho más pequeña que en un aislante, por lo tanto hay una pequeña ocupación en la banda de conducción.



**Figura 2.1** Estructura de bandas de un semiconductor y distribución de Fermi-Dirac. [11]

A pesar de que el valor a temperatura ambiente de la función de distribución Fermi-Dirac es casi cero en la banda de conducción, no es exactamente cero; en la Figura 2.2 se muestra una amplificación de  $f_{FD}(E)$  cerca del fondo de la banda de conducción.



**Figura 2.2** Amplificación de la función de distribución Fermi-Dirac cerca del fondo de la banda de conducción. En la escala de esta ampliación, el valor 1 de  $f_{FD}(E)$  estaría a 1000 km hacia la derecha y la  $E_F$  un metro debajo de esta figura. [1]

Asumiendo que la energía de Fermi yace cerca del medio de la banda prohibida, la probabilidad de ocupación cerca del fondo de la banda de conducción es del orden de  $e^{-E_g/2kT} \cong 10^{-9}$ . De esta manera un átomo en  $10^9$  contribuye con un electrón a la conductividad eléctrica. Si se compara esto con un metal, en donde esencialmente cada átomo contribuye con un electrón a la conductividad, el valor es muy inferior. Por otro lado, si se considera un aislante, el cual tiene una estructura de bandas similar a la de un semiconductor, excepto que la brecha de energía es de 5 eV en lugar de 1 eV, la diferencia en el tamaño de la banda de energía tiene un efecto enorme en la probabilidad de ocupación en la banda de conducción, ya que a temperatura ambiente  $e^{-E_g/2kT} \cong 10^{-44}$ . Así, una muestra que contiene del orden de  $10^{20}$  átomos, habría  $10^{11}$  electrones de conducción en un semiconductor,  $10^{20}$  en un conductor y ninguno en un aislante.

Un material semiconductor intrínseco se caracteriza por:

1. El número de electrones en la banda de conducción es igual a el número de huecos en la banda de valencia.
2. La energía de Fermi yace en el medio de la banda prohibida.
3. Tanto los electrones como los huecos contribuyen a la conducción.
4. Cerca de 1 electrón en  $10^9$  contribuye a la conducción.

Ya que solo 1 electrón en  $10^9$  contribuye a la conductividad de un semiconductor intrínseco, la presencia de impurezas puede alterar significativamente la conducción en una forma que no es fácil de controlar. Sin embargo, si las impurezas tienen propiedades conocidas y son introducidas deliberadamente dentro del semiconductor en cantidades controladas, la contribución en la conductividad puede ser determinada con precisión. A niveles de impurezas de solo 1 parte en  $10^6$  o  $10^7$ , la contribución a la conductividad domina la contribución intrínseca.

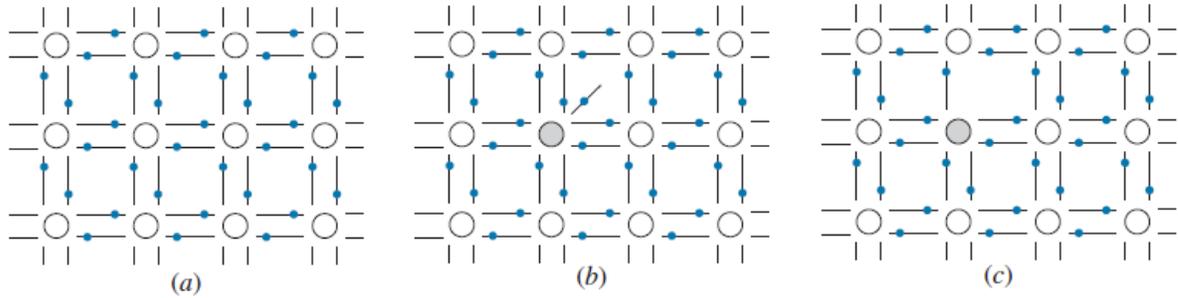
A tales materiales se les conoce como semiconductor extrínseco o de impurezas y al proceso de introducir impurezas es conocido como dopaje. Los semiconductores dopados con impurezas pueden ser de dos tipos:

- Las impurezas contribuyen con electrones adicionales a la banda de conducción.
- Las impurezas contribuyen con huecos adicionales a la banda de valencia.

Para un material semiconductor como el silicio o el germanio, donde hay cuatro electrones de valencia en orbitales híbridos, desde el punto de vista de teoría de bandas, estos electrones llenan los estados  $4N$  de la banda de valencia; desde el punto de vista atómico, se construye una red de modo que cada átomo de Ge o Si tiene cuatro vecinos con los que comparte un electrón, por lo que todos los electrones participan en la unión covalente (Figura 2.3a).

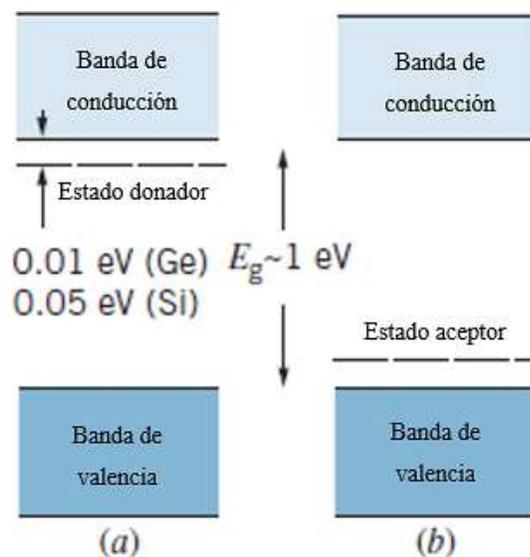
Al reemplazar uno de los átomos de Si o Ge con un átomo que tiene cinco electrones de valencia, tal como el fósforo, arsénico o antimonio, cuatro de los cinco electrones forman enlaces covalentes con sus átomos vecinos de Si o Ge, pero el quinto electrón está débilmente enlazado al átomo de impureza y puede ser fácilmente separado para contribuir a la conductividad (Figura 2.3b) [11].

Ahora, si el átomo reemplazado de Si o Ge tiene ahora solo tres electrones de valencia, como puede ser el boro, aluminio, galio o indio (Figura 2.3c). Sus tres electrones de valencia formarán enlaces covalentes con los átomos vecinos de Si o Ge, pero uno de los átomos que lo rodea tiene un electrón desemparejado, esto crea un hueco en la banda de valencia y por lo tanto contribuye a la conductividad.



**Figura 2.3** (a) Enlace covalente en el Si o Ge. Cada átomo provee cuatro electrones para enlazarse covalentemente a sus vecinos. (b) Cuando un átomo de Si o Ge es reemplazado con un átomo de valencia 5, hay un electrón adicional que no participa en los enlaces covalentes. (c) Si un átomo de Si o Ge es reemplazado por un átomo de valencia 3, un electrón de sus átomos vecinos no está pareado en un enlace covalente. [11]

En un diagrama nivel-energía, la energía del electrón de estos átomos de impureza, aparecen como niveles discretos en la banda prohibida, ya sea justo debajo de la banda de conducción (Figura 2.4a), o justo sobre la banda de valencia (Figura 2.4b). La energía necesaria para que estos electrones puedan entrar a la banda de conducción, o para que los electrones en la banda de valencia llenen los estados vacíos bajos, es relativamente pequeña, cerca de 0.01 eV en el Ge y 0.05 eV en el Si. Como resultado, aún en temperatura ambiente ( $kT \sim 0.025 \text{ eV}$ ), esta excitación puede ocurrir fácilmente.

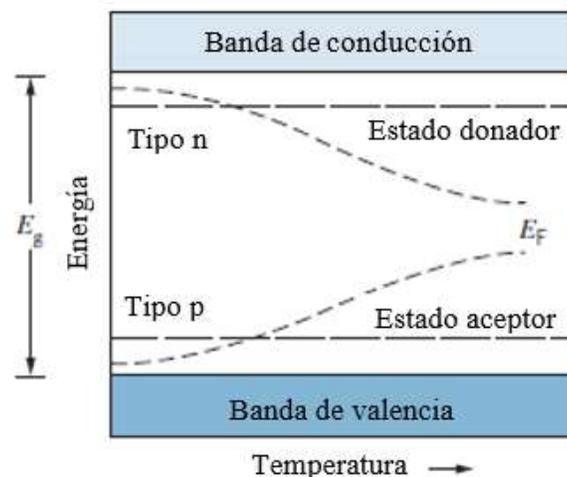


**Figura 2.4** (a) Niveles de energía de los estados donadores. (b) Niveles de energía de los estados aceptores. [11]

Los niveles de energía formados por impurezas con valencia 5 son conocidos como estados donantes y a la impureza se le conoce como donador, porque los electrones son “donados” a la banda de conducción. Un semiconductor que ha sido dopado con impurezas donantes es conocido como un “semiconductor tipo-n, porque la conductividad se debe principalmente a los electrones.

Los niveles de energía formados por impurezas con valencia 3, son conocidos como estados aceptores porque pueden “aceptar” electrones de la banda de valencia. Un material que ha sido dopado con impurezas aceptoras es conocido como “semiconductor tipo-p”, ya que la conductividad se debe principalmente por los huecos cargados positivamente [11].

A  $T = 0$  la energía de Fermi en los semiconductores tipo-n yace entre los estados donadores y la banda de conducción (todos los estados bajo  $E_F$  están llenos y todos sobre  $E_F$  están vacíos; a  $T = 0$  todos los estados donantes están ocupados). En semiconductores tipo-p, la energía de Fermi a  $T = 0$  yace entre la banda de valencia y los estados aceptores. A medida que la temperatura se incrementa, la excitación térmica de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (como en un semiconductor intrínseco), causa que la energía de Fermi se mueva hacia el centro de la banda prohibida como se muestra en la Figura 2.5.

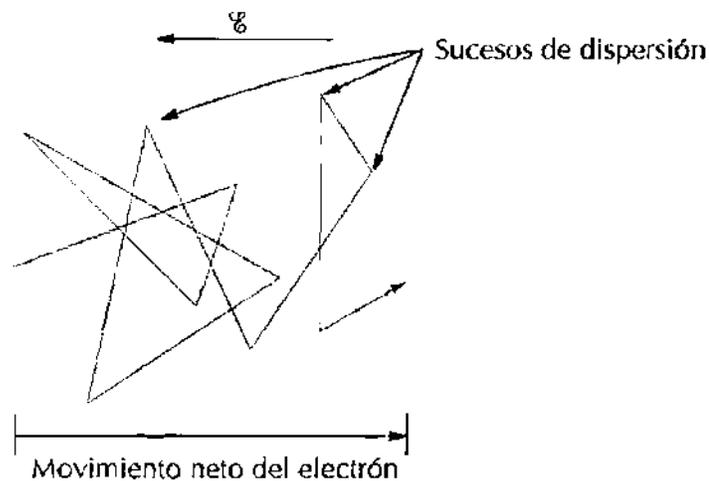


**Figura 2.5** En un semiconductor, la energía de Fermi se mueve hacia el medio de la brecha conforme incrementa la temperatura [11].

Al aplicar un campo eléctrico, se ejerce una fuerza sobre los electrones libres los cuales experimentan una aceleración en dirección opuesta a la del campo. En circunstancias ideales los

electrones fluyen libremente por el cristal, sin embargo, existen fuerzas que contrarrestan esta aceleración. Estas fuerzas pueden ser causadas por la interacción de los electrones con los defectos de la red cristalina, entre los que se encuentran, átomos de impurezas, vacancias e incluso vibraciones térmicas de la red.

Al aproximarse un electrón con una energía cinética definida  $KE$  a un catión metálico actúa como un centro de dispersión que ejerce una fuerza de tipo coulombica debido al campo eléctrico del ión, en donde se pueden presentar diferentes eventos de dispersión. Este fenómeno se manifiesta como una resistencia al paso de la corriente eléctrica (Figura 2.6).



**Figura 2.6** Diagrama esquemático mostrando la trayectoria seguida por un electrón que es desviado por dispersión, donde  $\mathcal{E}$  es la dirección del campo eléctrico [12].

Si la energía cinética del electrón en el instante que cruza por el espacio del ión es mucho mayor que el potencial eléctrico  $PE$  a una distancia  $r$ , en este caso el electrón esencialmente continuará su trayectoria sin sufrir un cambio significativo y, por lo tanto, sin ser desviado. Por otro lado, si la  $KE$  del electrón es mucho menor que la  $PE$  del catión a una distancia  $r$ , la interacción coulombica será tan fuerte que el electrón será fuertemente desviado. El radio crítico corresponde al caso cuando el electrón es apenas dispersado, esto ocurre cuando la energía cinética es aproximadamente igual a la energía del potencial eléctrico.

De igual manera defectos cristalinos como vacancias pueden actuar como centros de recombinación. En este proceso el electrón es capturado y, por lo tanto, localizado en este sitio

hasta que un hueco se aproxime y recombine con el mismo. En este proceso de recombinación la energía del electrón es perdida como vibraciones de la red. A estas vibraciones se les conoce como fonones y es un cuanto de energía asociada con las vibraciones en la red cristalina. De igual forma el electrón puede escapar de la trampa si es alcanzado antes por un fonón con la energía necesaria para salir del potencial.

Cada vez que se produce dispersión, el electrón pierde energía cinética y cambia la dirección de su movimiento. Es por tal motivo que se debe controlar la cantidad de impurezas en el material semiconductor. Existen métodos de procesamiento químico a partir de soluciones precursoras de alta pureza en los que, la cantidad de impurezas en el sistema estudiado puede ser controlada estequiométricamente [13].

## **2.2 Óxidos conductores transparentes**

La mayoría de los óxidos conductores transparentes TCO por sus siglas en inglés Transparent Conducting Oxides son compuestos binarios o ternarios, conteniendo uno o dos elementos metálicos. Estos materiales son preparados generalmente al utilizar métodos de deposición de películas y son usados en dispositivos optoelectrónicos tales como sensores de gas, baterías, fotocatalisis, pantallas planas, ventanas de baja emisividad, transistores de películas delgadas transparentes, diodos emisores de luz y como electrodos transparentes en celdas fotovoltaicas, entre otros.

La utilidad de los TCO depende de sus principales propiedades (eléctricas y ópticas) y de su aplicación. En 1907, el físico alemán Karl Badeker descubrió que las películas delgadas de CdO poseían tales características [14], después se descubrió que las películas de ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus aleaciones también eran TCO. En la actualidad los más utilizados son: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impurificado con estaño (ITO), ZnO impurificado con Al (AZO), y SnO<sub>2</sub> impurificado con antimonio o flúor (FTO).

Las propiedades eléctricas de los óxidos dependen fundamentalmente del estado de oxidación del componente metálico (estequiometría del óxido) y de la naturaleza y cantidad de impurezas incorporadas en las películas. Los óxidos perfectamente estequiométricos son aislantes o conductores iónicos. Estos últimos no tienen ningún interés como conductor transparente debido a la alta energía de activación requerida para la conducción iónica [15].

### 2.2.1 Conductividad de los TCO

De la Ley de Ohm:

$$V = IR \quad (2.1)$$

Considere una pieza de metal de área A y longitud L por la que pasa una intensidad de corriente I a un potencial V, la cual opone una resistencia  $R = \rho A/L$ , por su resistividad ( $\rho$ ) será:

$$\rho = \frac{AV}{IL} \quad (2.2)$$

Para un campo eléctrico uniforme (E) aplicado a lo largo de L,  $V = EL$ , se tiene:

$$\rho = \frac{AE}{I} \quad (2.3)$$

La velocidad de deriva  $v_d$  está relacionada con el campo eléctrico de acuerdo a  $v_d = \mu_e E$ , por lo tanto:

$$\rho = \frac{Av_d}{I\mu_e} \quad (2.4)$$

Sustituyendo  $I = neAv_d$

$$\rho = \frac{1}{ne\mu_e} \quad (2.5)$$

Donde  $e$  la carga del electrón y  $n$  la concentración electrónica. Sabiendo que la conductividad ( $\sigma$ ) está relacionada con la resistividad ( $\rho$ ) por  $\sigma = 1/\rho$

$$\sigma = ne\mu_e \quad (2.6)$$

De acuerdo al mecanismo de conducción la creación de pares electrón-hueco da finalmente como resultado:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_p) \quad (2.7)$$

En donde  $p$  es la concentración de huecos y  $\mu_p$  es la movilidad de los huecos. Se observa de la Ecuación 2.7 que la conductividad en un TCO está relacionada con la concentración y la movilidad de los electrones y los huecos en el cristal. Bajo equilibrio térmico para cualquier semiconductor, el producto del número de electrones y de huecos es constante e independiente de la cantidad de impurificante. A esta relación se le conoce como ley de acción de masas [16].

$$np = n_i^2 \quad (2.8)$$

Donde  $n$  es la concentración de electrones,  $p$  la concentración de huecos y  $n_i$  la concentración intrínseca. Los electrones libres y la concentración de huecos están relacionados por la ley de neutralidad eléctrica. El total de la densidad de carga positiva es igual a la negativa.

$$N_d + p = N_a + n \quad (2.9)$$

Donde  $N_a$  es la concentración de átomos aceptores y  $N_d$  es la concentración de átomos donadores. Para un semiconductor tipo-n  $N_a = 0$  y  $n \gg p$ , por lo que:

$$N_d = n \quad (2.10)$$

La concentración de átomos donadores es igual a la concentración de electrones libres. De acuerdo con la ley de acción de masas:

$$p = n_i^2/n = n_i^2/N_d \quad (2.11)$$

La conductividad para un semiconductor intrínseco está dada por:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_p) \quad (2.12)$$

Por lo que para un semiconductor tipo-n se tendrá:

$$\sigma = eN_d\mu_e \quad (2.13)$$

Por otro lado, para un semiconductor tipo-p,  $N_d = 0$  y  $p \gg n$ , de acuerdo a la ley de acción de masas:

$$n = n_i^2/p = n_i^2/N_a \quad (2.14)$$

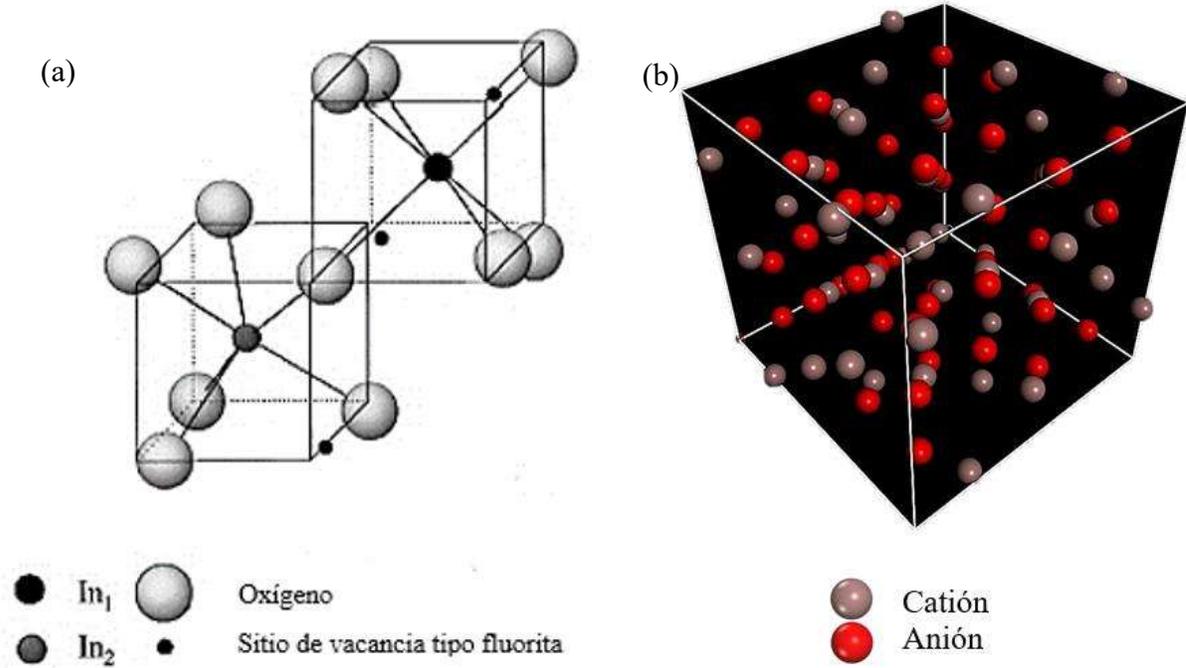
Por lo que:

$$\sigma = eN_a\mu_p \quad (2.15)$$

### 2.3 Óxido de indio-estaño (ITO)

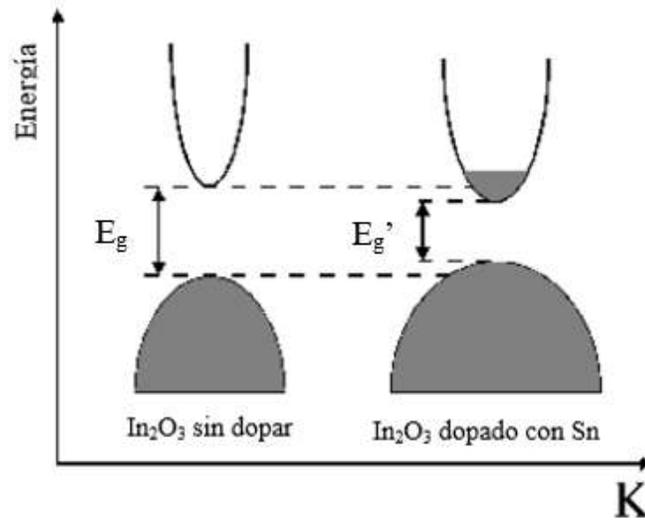
Al impurificar el  $\text{In}_2\text{O}_3$  con Sn para formar ITO se incrementa sustancialmente su conductividad. Se cree que sustituyendo  $\text{Sn}^{4+}$  por  $\text{In}^{3+}$ , se proporcionan electrones portadores, ya que el ión  $\text{Sn}^{4+}$  actúa como donador de un electrón, por lo que es considerado un material semiconductor tipo n, con una brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) del orden de  $3.7 \sim 4$  eV [17]. El ITO es reconocido como el TCO con el mejor rendimiento, destaca por su baja resistividad (del orden de  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ), [17–19], alta transparencia ( $> 80\%$ ) [6,17–22] y una concentración de portadores de carga de aproximadamente  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [6].

Exhibe la estructura de bixbyita cúbica (Figura 2.7b) (estructura de sesquióxido de tierras raras de tipo C, grupo espacial Ia31, no. 206). Muestra una super estructura relacionada con la fluorita donde falta una cuarta parte de los aniones. Los cationes  $\text{In}^{3+}$  están ubicados en dos sitios diferentes con un número de coordinación de 6. Un cuarto de los cationes está ubicado en octaedros comprimidos trigonalmente. Los tres cuartos restantes están localizados en octaedros altamente distorsionados. Cada sitio catiónico puede ser descrito como un cubo donde dos sitios de aniones están vacíos en los vértices opuestos como se observa en la Figura 2.7a [23].



**Figura 2.7** (a) Sitios catiónicos en la estructura cúbica  $\text{In}_2\text{O}_3$  [23], (b) Celda unitaria del ITO obtenida a partir del programa Materials Studio versión de prueba.

El óxido de indio tiene una banda de valencia llena que corresponde fundamentalmente al orbital molecular 2p del oxígeno. Los estados energéticos 3d que corresponden al indio yacen por debajo del borde ( $E_v$ ) de la banda de valencia. La banda de conducción corresponde a la banda de energía del orbital molecular 5s del metal, seguido de la banda de mayor energía del orbital 5p. Esto puede ser comprendido más fácilmente de acuerdo al diagrama de bandas propuesto por Fan y Col. [24] (Figura 2.8), la estructura de bandas inicial para el óxido de indio es modificada de forma que presenta nuevos estados permitidos, así como una alta densidad electrónica muy próxima a la banda de conducción.



**Figura 2.8** Estructura de bandas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y de ITO. [24]

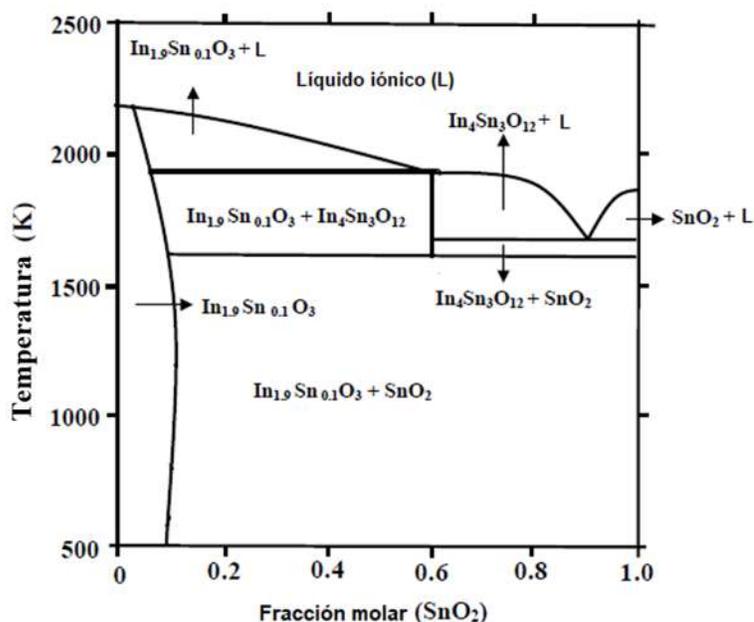
Si se elimina uno de los oxígenos dentro de la celda unitaria de ITO, los electrones de valencia de los átomos vecinos reducirán su energía de ionización, la cual posteriormente es suministrada por las vibraciones térmicas de la red lo que ubica a los electrones en un estado cuasi-libres [25]. Además de proporcionar electrones de conducción (ver Ecuación 2.16), las vacancias de oxígeno también permiten la movilidad de los iones  $\text{O}^{2-}$ . Por lo tanto, el ITO debe ser un conductor mixto, que tenga tanto la conducción de iones  $\text{O}^{2-}$  como la electrónica, aunque la primera es despreciable en comparación con la conducción electrónica.



Igualmente, la vacancia de oxígeno en la red es similar a un centro de carga positivo y puede atrapar electrones, los cuales se compartirán con sus iones vecinos  $\text{In}^{3+}$  y son susceptibles a ser excitados a la banda de conducción ya que el nivel energético de  $\text{In}^{3+}$  está justo debajo del borde de la banda de conducción ( $E_c$ ). A una alta concentración de vacancias, se forma una banda de energía y se superpone en la parte inferior de la banda de conducción [26].

La cantidad del impurificante ha sido ampliamente estudiada y varios estudios [17,18,20] demuestran que la concentración 10 at.% de Sn exhibe las mejores propiedades en el ITO, esto es coherente de acuerdo al diagrama de fases propuesto por Enoki y Col. mostrado en la Figura 2.9 [27]. El diagrama de fases binario  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  muestra una solubilidad total de átomos de estaño

en la región  $\text{In}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$  que corresponde a la estructura cúbica bixbyta de ITO. Se observa que por debajo de la temperatura de fusión  $T_m$  y mientras el soluto no exceda una fracción molar 0.1 de  $\text{SnO}_2$  en  $\text{In}_2\text{O}_3$ , la estructura cúbica se conserva, de lo contrario comienza a precipitar la fase tetragonal de  $\text{SnO}_2$  y a partir de  $1600^\circ\text{C}$  la fase trigonal  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ . Se busca que los cationes de estaño entren de manera sustitucional en la red catiónica, para reemplazar el catión  $\text{Sn}^{4+}$  al catión  $\text{In}^{3+}$  y no producir fases  $\text{SnO}_2$ , ni tampoco fases intermedias  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ , ya que esto puede reducir la conductividad [23,28].



**Figura 2.9** Diagrama de fases del sistema binario  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  en función de la temperatura [27].

## 2.4 Métodos de síntesis de películas de ITO

Las películas de ITO pueden ser sintetizadas por diferentes técnicas entre las que destacan: deposición química de vapor (CVD) [7], evaporación reactiva, catódica [6,18], spray pyrolysis [6], recubrimiento por centrifugación e inmersión-remoción [19,20,22], entre otras. Cada una de ellas, produce películas con diferentes propiedades, microestructura, y rendimiento, como se resume en la Tabla 2.1. Sin embargo, muchas técnicas son complejas y costosas, por lo que en la actualidad se buscan alternativas para obtener películas eficientes mediante métodos más simples.

**Tabla 2.1** Valores de resistividad y transparencia de películas de ITO para diferentes técnicas de procesamiento.

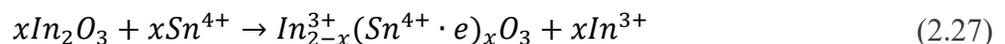
Material	Técnica de procesamiento	Transparencia (%)	Resistividad $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Ref.
ITO	Sol-gel	95	$4.59 \times 10^{-3}$	[22]
	Sol gel	80	$1.44 \times 10^{-2}$	[29]
	Sol-gel	89	$6.3 \times 10^{-1}$	[17]
	Sol-gel	95	-	[20]
	Erosión catódica	90	$2 \times 10^{-4}$	[6]
	Erosión catódica	80	$1 \times 10^{-4}$	[18]
	Deposición química en fase vapor	-	$1 \times 10^{-2}$	[7,30]
	Epitaxia de capas	90	$2.3 \times 10^{-4}$	[9]
	Láser pulsado	-	$3.12 \times 10^{-4}$	[10]

Las películas que se depositan por erosión catódica exhiben valores muy bajos de resistividad ( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) en comparación con las demás técnicas de deposición, sin embargo ha sido un problema mantener la transmisión óptica a bajas temperaturas de depósito y estos procesos se deben complementar con un tratamiento térmico para mejorar esta propiedad, debido a la baja cristalinidad del material [6,18].

Por otro lado, métodos más amigables con el medio ambiente y más accesibles como el sol-gel han atraído la atención por su viabilidad. Se han obtenido exitosamente películas de ITO por la técnica sol-gel envejecidos y sinterizados en atmósfera de aire a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  con transparencia óptica alta ( $>85\%$ ), pero con una resistividad muy elevada ( $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ) [17]. Esto puede ser debido a que de acuerdo al estudio TG-DTA, la temperatura elegida para las películas no fue lo suficientemente alta para llegar a una alta cristalinidad ( $T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), lo cual se observa en la poca intensidad de los picos de difracción en comparación con experimentos realizados a temperaturas de sinterización mayores a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  para depósitos en verde [19,20,22,31].

Sutapa y Col. [19] fabricaron películas de ITO por la técnica sol-gel con valores muy bajos de resistencia ( $R_s \approx 11 \Omega / \text{sq} \sim 5.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ), los cuales compiten con los resultados que se obtuvieron con técnicas como evaporación catódica ([6,18] y superiores a técnicas como CVD [7]. En su estudio se tuvo un control en la atmósfera de sinterizado (Aire/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) llevada a cabo a una temperatura de 550 °C, donde se obtuvo la fase cúbica cristalina de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un tamaño de cristalito de 25 a 60 nm para una composición 10 % en peso de Sn. El único problema que se reporta en ese estudio fue la uniformidad en el espesor a lo largo del sustrato, claramente notable en el estudio de espectroscopia, la variación abrupta entre máximos y mínimos a lo largo de la región visible, este fenómeno ha sido ampliamente reportado característico del depósito por inmersión-remoción.

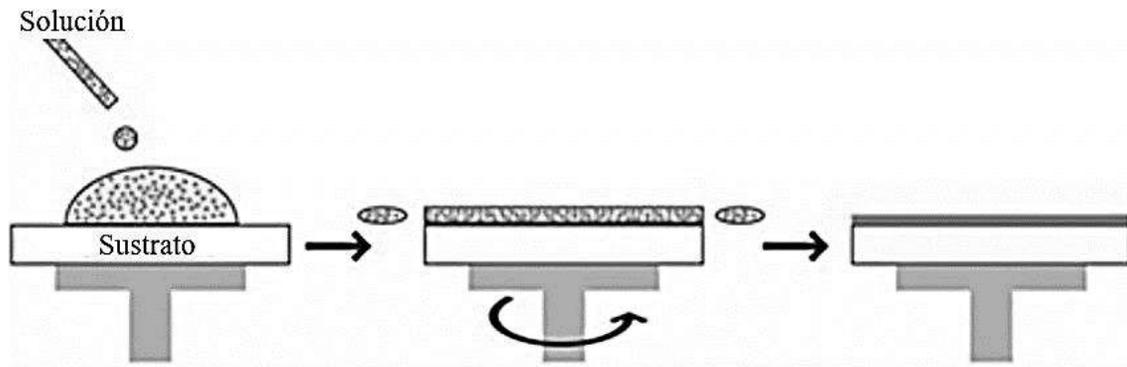
De igual manera, el efecto de la valencia del estaño en las propiedades del ITO fue estudiado por Majid y Col. [17] los cuales fabricaron por el método sol-gel películas de ITO y mostraron que la conductividad es afectada en mayor grado que la transmitancia, cuando el estaño está presente como un catión divalente Sn<sup>+2</sup>, ya que se reducirá la concentración de portadores de carga (e<sup>-</sup>) y aumentarán los huecos, mientras que, con un catión tetravalente Sn<sup>+4</sup>, se compensará la red con un electrón como se muestra en la Ecuación 2.17. Además, probaron que la movilidad en las películas de ITO, aumenta fuertemente con el incremento de la fuerza del ácido de Lewis (L) del elemento dopante, calculado con la fórmula de Zhang; de manera que, la mayor fuerza la poseen los iones de Sn<sup>4+</sup> seguido de In<sup>3+</sup> y por último Sn<sup>2+</sup> [17].



## 2.5 Recubrimiento por centrifugación

El proceso de recubrimiento por centrifugación (conocido comúnmente por su nombre en inglés spin coating) es una técnica simple capaz de producir películas de excelente calidad [20,32–34] y consiste en el depósito de un pequeño volumen de solución en la parte central del sustrato seguido de una rotación del sustrato a alta velocidad. La fuerza centrífuga ejercida sobre la solución la obligará a extenderse a lo largo de la superficie del sustrato como se muestra en la Figura 2.10. Debido a la dirección radial de la fuerza ejercida sobre la solución ésta se distribuye de manera uniforme, creando una capa homogénea. El espesor final de la película y otras propiedades dependerán de la naturaleza de la solución, la viscosidad, tasa de secado, concentración de sólidos,

tensión superficial, así como los parámetros seleccionados para el proceso de centrifugación, velocidad de rotación [35,36], tiempo de depósito, volumen de la solución y aceleración del sustrato [37].



**Figura 2.10** Proceso de depósito por centrifugación para la elaboración de películas delgadas.

Una de las principales características de este proceso es la reproducibilidad, sin embargo, existe un defecto intrínseco de este proceso llamado efecto de borde, el cual ocurre en el perímetro del sustrato debido a la tendencia natural de la solución a contraerse en el borde como resultado de las tensiones superficiales al finalizar las fuerzas actuantes [36], este efecto es compensado con la sencillez y efectividad de la técnica para producir películas de alta calidad. El crecimiento de la película dependerá de la cantidad de capas depositadas [38], se debe considerar que a medida que se incrementa el número de capas se crean defectos en la interfaz que pueden causar pérdidas de transmisión y conductividad eléctrica.

Se ha reportado la elaboración exitosa de películas de ITO por esta técnica con buenas características que compiten e incluso superan otros métodos de depósito más complejos (ver Tabla 2.1). Korosi y Col. [20] obtuvieron películas con una alta transmisión ( $> 90\%$ ) utilizando el método sol-gel depositadas por la técnica de spin coating a partir de precursores inorgánicos, demostraron que la acción del solvente (etanolamina-acetato de sodio) en la morfología obtenida (esféricas-rodillos) tenía influencia en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas. Esto es atribuido a la porosidad, ya que se obtiene el menor valor de porosidad para la muestra con una morfología de rodillos. En ese mismo estudio el autor considera que una atmósfera más controlada durante el sinterizado (inerte), favorecería las propiedades de conducción, ya que el oxígeno en el aire entra y ocupa las vacancias en la red cristalina de ITO, disminuyendo la movilidad de los portadores de

carga disponibles ( $e^-$ ), así como aumentando la probabilidad de la formación de  $\text{SnO}_2$ , la cual es una fase estable, con todos los electrones compartidos por ambos átomos fuertemente enlazados con un carácter iónico ( $\Delta X \sim 1.7$ ), dependiendo únicamente de las vacancias de oxígeno para aumentar su concentración electrónica e iniciar la conducción [39].

Kim y Col. [40] presentan un análisis en las propiedades ópticas y eléctricas variando la atmósfera de sinterizado ( $\text{O}_2$ , aire,  $\text{N}_2$ ). Ellos obtuvieron películas delgadas de ITO de alrededor de 250 nm de espesor (5 recubrimientos  $\sim 50$  nm/capa) por esta misma técnica. En su estudio los autores reportan una mejora en la resistencia de hoja para las muestras expuestas a atmósfera inerte  $\text{N}_2$  ( $\sim 1-2$   $\text{k}\Omega/\text{sq.}$ ), seguido del tratamiento en aire ( $\sim 4-6$   $\text{k}\Omega/\text{sq.}$ ) y finalmente las propiedades más bajas para la atmósfera oxidante  $\text{O}_2$  ( $\sim 12-16$   $\text{k}\Omega/\text{sq.}$ ). De este estudio se puede observar que las propiedades eléctricas obtenidas en una atmósfera inerte pueden llegar a disminuir hasta diez veces de las obtenidas en una oxidante y hasta cuatro veces en aire. En contraste, las propiedades ópticas mejoraron para las películas en aire ( $\sim 90\%$ ) y  $\text{O}_2$  ( $\sim 85\%$ ), mientras que los valores más bajos son para las tratadas en  $\text{N}_2$  ( $\sim 80\%$ ). Esto indica que, se deben considerar ambos parámetros para optimizar estas propiedades fundamentales en este material ya que, como se detalla en este estudio, no existe una atmósfera ideal determinante.

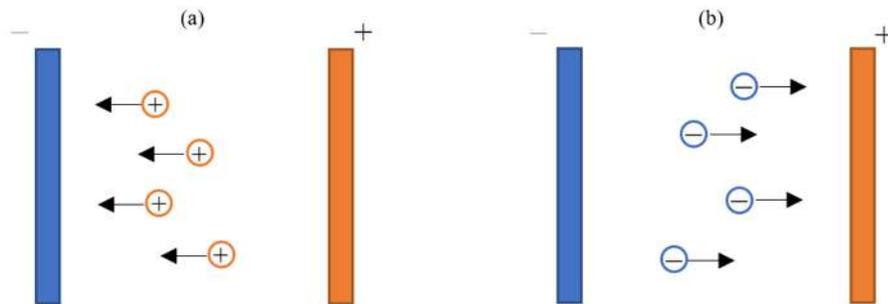
Asimismo, Dong y Col. [41] reportan que la elaboración de películas de ITO con una orientación preferencial en el plano (400) exhiben propiedades electrónicas superiores, así como una concentración electrónica mayor. En su estudio controlan este parámetro mediante la temperatura de secado en el intervalo  $T \sim 50-250$   $^\circ\text{C}$ , en donde se presenta un cambio en la intensidad de pico mayor a partir de los  $200$   $^\circ\text{C}$ . Esta temperatura es elevada para un tratamiento de secado, por lo que puede llevar a defectos y discontinuidades en la película, más significativamente en la transmisión óptica ( $< 80\%$ ). Sin embargo, el incremento en las propiedades eléctricas es considerable, ya que reportan valores muy bajos de resistencia de hoja ( $< 361$   $\Omega/\text{sq.}$ ), por lo que es un estudio significativo que se debe considerar durante el procesamiento de estas películas.

## **2.6 Deposición electroforética**

La deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés) es uno de los procesos más utilizados en la producción de materiales cerámicos, es muy versátil ya que se puede modificar fácilmente, tiene ventajas como un periodo corto de formación y no hay casi restricción en la forma del sustrato.

El principal requisito para poder realizar esta técnica es que el sustrato sea conductor. En el proceso de EPD, partículas cargadas, dispersas o suspendidas en un medio líquido son atraídas y depositadas sobre un sustrato conductor de carga opuesta al aplicar un campo eléctrico de corriente directa.

Solo pueden existir dos tipos de deposición electroforética dependiendo en cual electrodo ocurre la deposición. Cuando las partículas son cargadas positivamente, la deposición ocurre en el cátodo y al proceso se le denomina deposición electroforética catódica. Por el contrario, la deposición de partículas cargadas negativamente en el electrodo positivo (ánodo) es llamada deposición electroforética anódica (ver Figura 2.11).



**Figura 2.11** Ilustración esquemática del proceso de deposición electroforética. (a) Catódica (b) Anódica.

### 2.6.1. Parámetros relacionados con la suspensión

La preparación de la solución precursora es una parte importante del proceso, se ha demostrado que se debe considerar el tamaño de partícula, constante dieléctrica del líquido, conductividad de la suspensión, viscosidad de la suspensión, potencial Z y estabilidad de la suspensión como puede ser observado en la Ecuación 2.18 [42,43].

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r a(1 + \kappa a)} \quad (2.18)$$

Donde  $\zeta$  es el potencial zeta de la solución,  $Q$  la carga en la partícula,  $\epsilon_r$  la constante dieléctrica relativa del medio,  $a$  es el radio de la partícula hacia el plano de corte y  $\kappa$  es una constante definida por:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k T}} \quad (2.19)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $n_i$  y  $z_i$  son la concentración de iones en la solución y su valencia respectivamente,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Por lo que la movilidad en la solución estará dada por:

$$\mu = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{3\pi\eta} \quad (2.20)$$

En donde  $\mu$  es la movilidad de la partícula en una dispersión coloidal y  $\eta$  es la viscosidad de la solución [44].

No existe regla que especifique un tamaño de partícula adecuado para la EPD, sin embargo, se ha reportado una buena deposición para una gran variedad de sistemas cerámicos en el rango de tamaño de 1-20  $\mu\text{m}$ . Kreethawate y Col. [45] depositaron exitosamente un sistema bimodal de alúmina con un tamaño de partícula de 0.7  $\mu\text{m}$  y 58  $\mu\text{m}$ , sin embargo, el espesor de la capa del recubrimiento estaba limitado por los esfuerzos durante el secado, a causa del enfriamiento diferencial, obteniendo un espesor crítico de 200  $\mu\text{m}$ .

La conductividad de la suspensión, así como la constante dieléctrica del solvente son parámetros que afectan la deposición como se describió anteriormente. Ferrari y Moreno [46], indicaron que, para un sistema de alúmina 0.3-0.4 % en peso, si la suspensión era muy conductora, el movimiento de partícula es muy bajo y por el contrario si tenía una conductividad pobre, las partículas se cargaban electrónicamente y se perdía la estabilidad, además observaron que modificando la cantidad de dispersante y la temperatura existe un rango de conductividad efectivo para la EPD. Estos valores son diferentes para cada sistema, sin embargo, este rango puede aumentar con la corriente aplicada.

Limmer y Col. [29] demostraron que mediante la ruta de elaboración sol-gel, el sol precursor de ITO para la EPD se favorecía la morfología de partículas en forma de nano rodillos, de 100 – 200 nm de espesor, esta morfología favorece las propiedades de las películas de ITO de acuerdo a lo observado por Laszlo y Col., disminuye la porosidad, aumentando la transmitancia óptica y la

conductividad considerablemente en comparación con una aglomeración de partículas esféricas obtenida en el mismo estudio [20].

### *2.6.2 Parámetros relacionados con el proceso*

Las variables más importantes a considerar en el proceso de deposición electroforética son: tiempo de deposición, potencial aplicado, concentración de sólidos en la suspensión, así como la conductividad del sustrato. Ji y Col. [47] encontraron que la tasa de deposición para un campo eléctrico fijo disminuye con el tiempo. La deposición tenía una tendencia lineal espesor-tiempo al inicio del proceso, sin embargo, con el paso del tiempo disminuía considerablemente debido a la capa depositada de partículas cerámicas, la cual actuaría como aislante.

De igual manera se ha demostrado como el voltaje aplicado puede aumentar o disminuir la movilidad de las partículas en la suspensión y así mismo el tiempo de deposición [45,48]. Se ha encontrado que, para campos eléctricos moderados (25-100 V cm<sup>-1</sup>) se tiene una mayor uniformidad en películas, mientras que, para campos elevados (>100 V cm<sup>-1</sup>) la calidad disminuye [25], esto se atribuye a que altos campos pueden generar turbulencia en la suspensión, por lo tanto, el depósito puede verse afectado por el flujo en sus alrededores.

## **2.7 Sinterización**

El tratamiento térmico posterior al depósito es preferible que se lleve a cabo en atmosfera controlada para cuidar la cantidad de oxígeno el cual puede infiltrarse en la red cristalina del ITO [49]. Se ha observado que el aumento en la cantidad de oxígeno disminuye la conductividad, aunque aumenta la transmitancia [25], esto debido al incremento en la cristalinidad de la estructura In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Estudios han demostrado que a una temperatura de sinterización a partir de 500°C [17,20,22,31] se obtienen bajos valores de resistividad y una alta transmitancia óptica (> 85%). Mirzaee y Col. [17] demostraron mediante un estudio TG-DTA que alrededor de los 500° C (Figura 2.12) se observa un pico exotérmico como resultado de la transformación del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la estructura cúbica bixbyta y dos picos más a las temperaturas de 335 °C y 384 °C los cuales se atribuyen al calor liberado por la descomposición de los compuestos orgánicos.

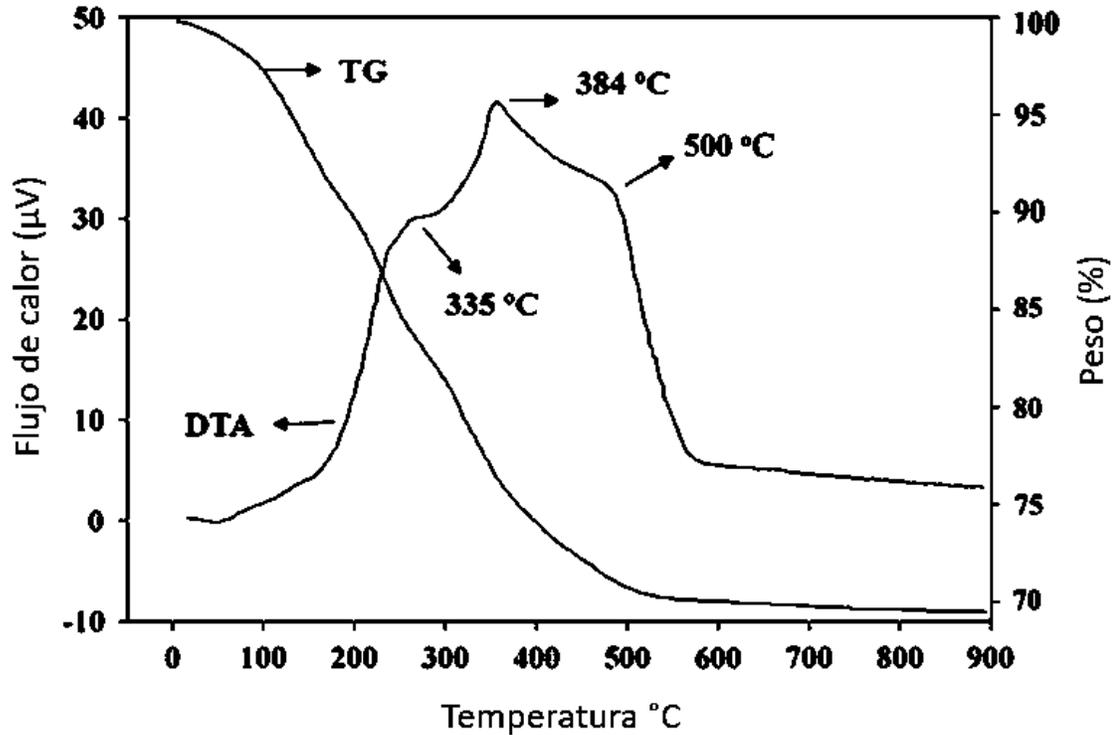
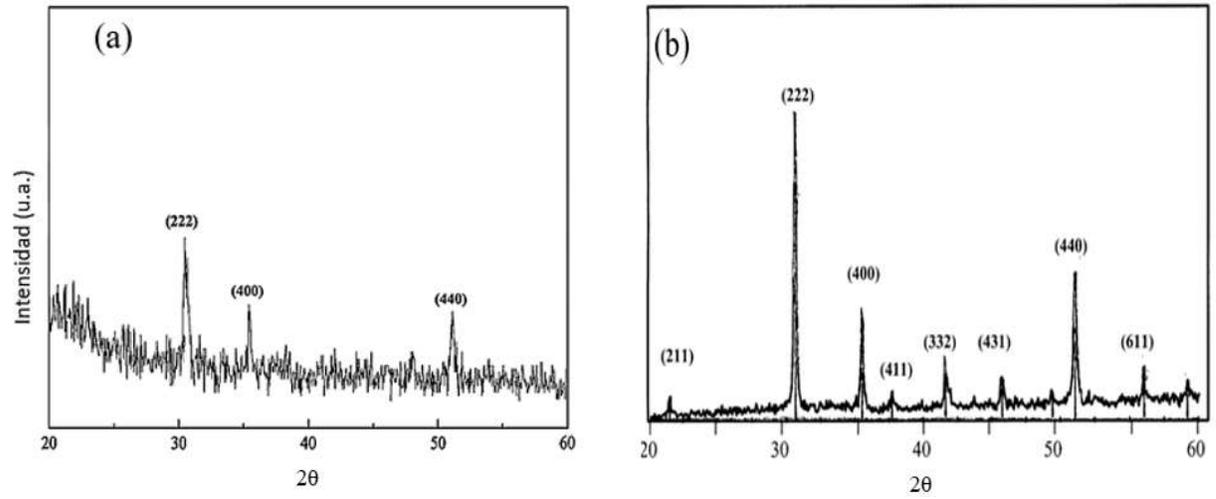


Figura 2.12 Curvas TG/DTA de un gel orgánico de ITO. [17]

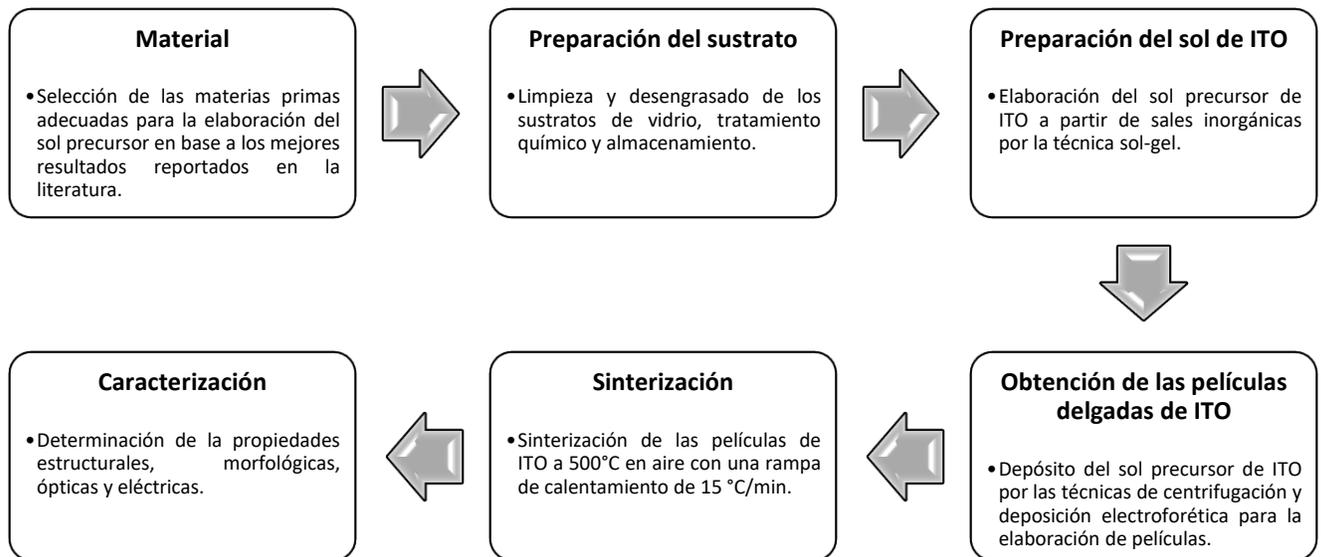
A partir de esta temperatura estudios de difracción de rayos-X ha mostrado los picos característicos de la estructura cúbica del  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Figura 2.13) con una intensidad de pico mayor en el plano (222) seguido del plano (400) y (440). No se observan picos de los planos pertenecientes a la fase tetragonal rutilo de  $\text{SnO}_2$ , lo que indica que los cationes de Sn entraron de manera sustitucional a la red de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Se han obtenido películas de ITO a menores temperaturas [17], sin embargo las propiedades eléctricas y ópticas disminuyen considerablemente, así como su cristalinidad. En contraste, a temperaturas mayores ( $>550^\circ\text{C}$ ) se presenta una alta cristalinidad debido a la difusión de oxígeno dentro de la red, esto puede ser perjudicial para las propiedades eléctricas, disminuyendo considerablemente [29].



**Figura 2.13** Patrón de difracción de rayos-X de películas de ITO elaboradas por el método sol-gel y sinterizadas a un temperatura (a) 450 °C (b) 500 °C. [17,19]

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se detalla la manera en cómo se llevó a cabo la elaboración de las películas de ITO por la técnica sol-gel, así también como las técnicas de caracterización estructural, óptica, eléctrica y morfológica efectuadas utilizando equipos especializados. El desarrollo se llevó a cabo como se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 3.1.



**Figura 3.1** Diagrama de flujo de la metodología experimental para la elaboración de películas delgadas de ITO.

### 3.1 Materiales y composición química

El sol precursor se elaboró por el técnica sol-gel a partir de sales inorgánicas de indio y estaño. Se realizaron pruebas de concentración de acuerdo a lo reportado en la literatura [20,22,29,35] para encontrar las mejores condiciones con las especies químicas utilizadas. En la Tabla 3.1 se muestran las propiedades fisicoquímicas de las especies químicas utilizadas para la elaboración del sol de ITO.

**Tabla 3.1** Características de las especies químicas utilizadas para la elaboración del sol precursor

<b>Compuesto</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Marca</b>
<b>Nitrato de indio</b>	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	300.83	0.967	Aldrich
<b>Cloruro de estaño (IV) pentahidratado</b>	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	350.58	1.98	J.T. Baker
<b>Etanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	0.7893	Aldrich
<b>Etilenglicol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62.068	1.116	Aldrich
<b>Ácido cítrico monohidratado</b>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	210.14	1.665	J.T. Baker

Los sustratos fueron obtenidos a partir vidrios portaobjetos marca VELAB® (VE-P20) compuestos principalmente por sílice, sodio y calcio, de acuerdo al análisis espectroscópico EDS, incoloros y transparentes en el espectro visible (> 90%), con una alta estabilidad química y durabilidad. Los vidrios fueron cortados de dimensiones 2.5 x 2.5 cm y un espesor de ~ 0.1 cm para todas las muestras.

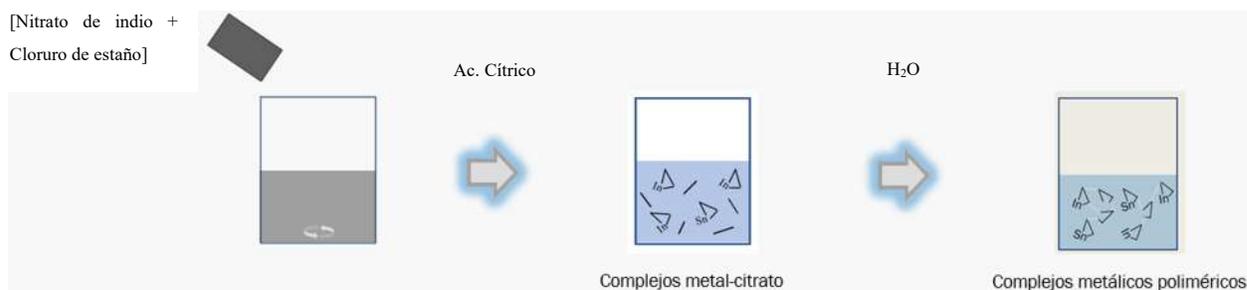
### 3.2 Desarrollo experimental

#### 3.2.1. Preparación del sol de ITO

El proceso de elaboración se realizó de la siguiente manera:

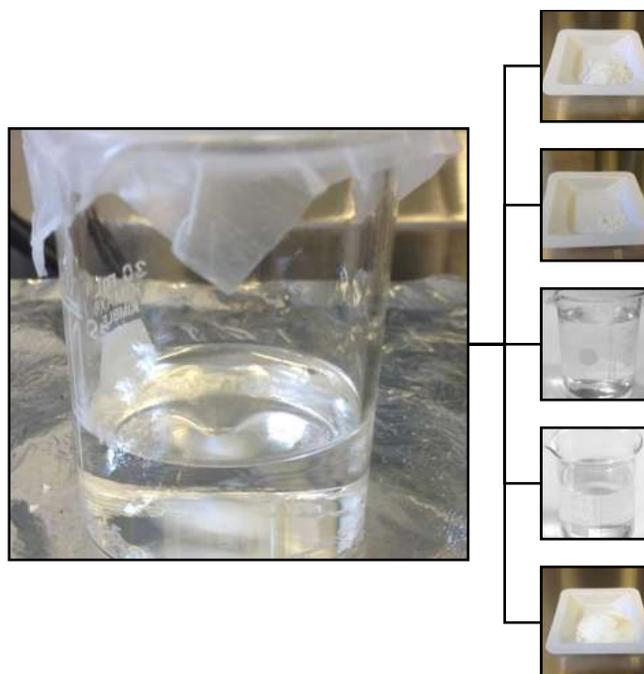
1. Se inició disolviendo 0.5 mmol (0.15 g) de nitrato de indio anhidro y 0.05 mmol (0.017 g) de cloruro de estaño (IV) pentahidratado en un volumen de 2 mL de etilenglicol y 3 mL de etanol y se mantuvo en agitación magnética constante durante 1 h a temperatura ambiente hasta que se disolvieron por completo las sales en la solución.
2. Posteriormente, se agregaron 1.1 mmol (0.23 g) de ácido cítrico monohidratado y se continuó la agitación por 0.5 h a una temperatura de 40 °C, este ácido tricarbóxico es un antagonista de metales pesados, por lo que actúa como agente quelante en la reacción.

3. Una vez homogénea la solución se agregaron 6.39  $\mu\text{L}$  de agua desionizada en una proporción molar 3:1 [ $\text{H}_2\text{O}:(\text{In}+\text{Sn})$ ] incluyendo el agua de hidratación del ácido cítrico y del cloruro de estaño (IV) como se muestra en la Figura 3.2.



**Figura 3.2** Solución precursora de complejos metal-citrato.

4. A continuación, se mantuvo en agitación magnética constante hasta que dio lugar a una solución transparente, homogénea y libre de precipitados como se muestra en la figura 3.3, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de ser utilizada.

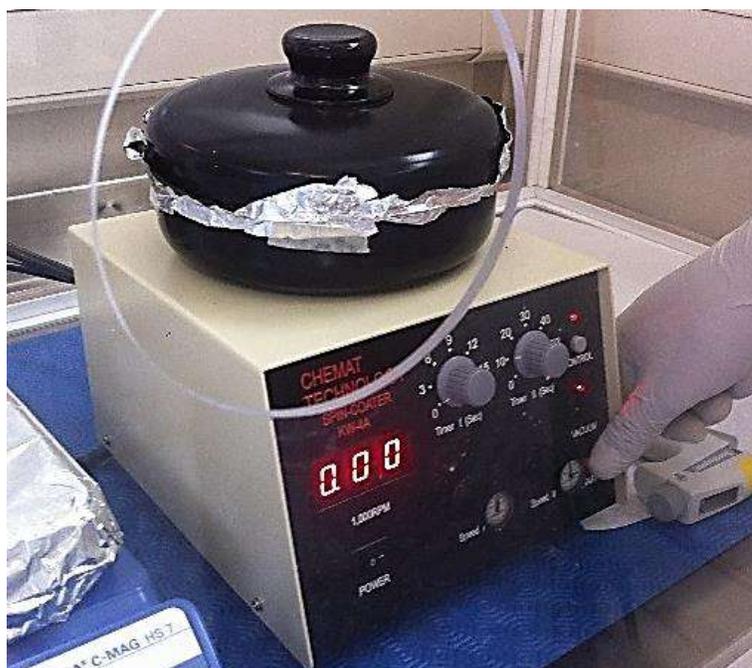


**Figura 3.3** Sol precursor de ITO obtenido por el método complejo polimerizable.

### 3.2.2. Obtención de las películas delgadas de ITO

Una vez obtenido el sol precursor se procedió a depositarlo por el método de recubrimiento por centrifugación sobre el sustrato de vidrio portaobjetos. Los sustratos fueron previamente limpiados y desengrasados con jabón industrial libre de fosfatos, así mismo se les dio un tratamiento químico en ácido para mejorar la mojabilidad de la solución en la superficie. Por último, estos fueron almacenados en un frasco con etanol hasta su uso.

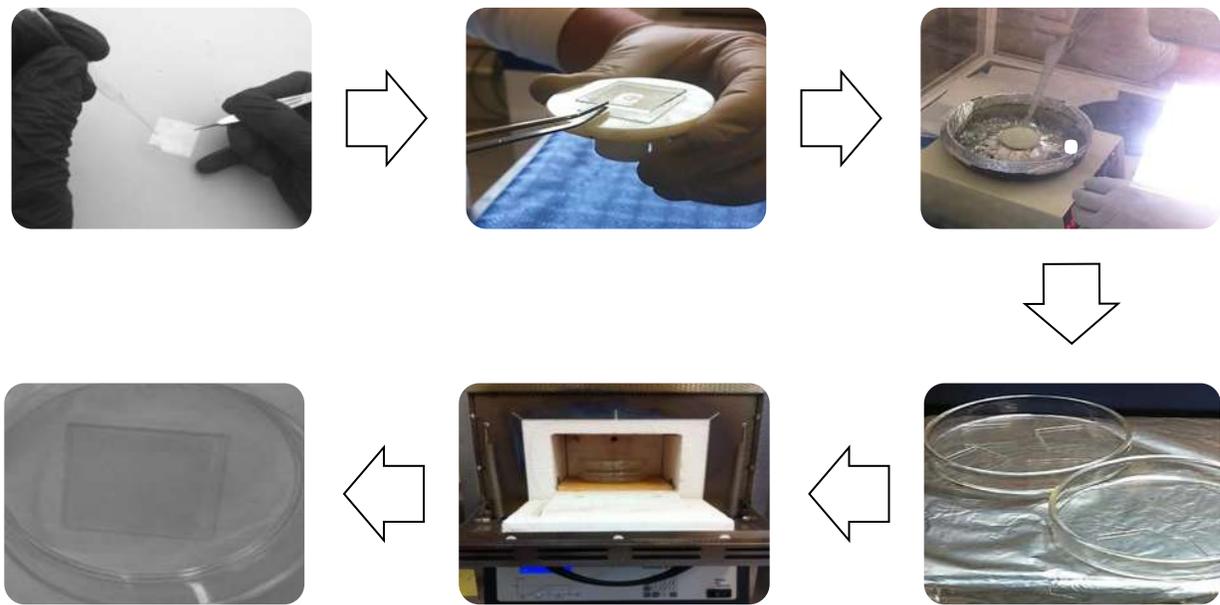
La Figura 3.4 muestra el equipo utilizado para la elaboración de las películas de ITO. El sistema está protegido por una caja de acrílico para evitar cambios bruscos en la presión y que esto pueda provocar alteraciones en el espesor de la película, así como también evitar defectos debido al polvo y contaminantes de los alrededores.



**Figura 3.4** Equipo de centrifugación utilizado para el recubrimiento de sustratos.

Para realizar el depósito por centrifugación de cada película, se llevó a cabo la siguiente metodología:

1. Inicialmente el sustrato fue retirado del frasco contenedor y es enjuagado con etanol, seguido de un secado con nitrógeno previo al depósito, esto con la finalidad de garantizar una superficie limpia libre de contaminantes.
2. A continuación, el sustrato se colocó en el centro de un porta muestras de teflón de 4 cm de diámetro y se sujetó con cinta doble cara por la parte inferior.
3. Se colocó el porta muestras en el equipo y se depositó un volumen de solución de 100  $\mu\text{L}$  en el centro del sustrato con ayuda de una micropipeta. Se tapó el contenedor y se aceleró el porta muestras a una velocidad de 5000 rpm durante un tiempo de 10 s.
4. Una vez recubierto el sustrato a temperatura ambiental, se sometió a un secado en una parrilla marca Thermo Scientific con un rango de 0 a 540  $^{\circ}\text{C}$  sobre una placa de Petri sin tapar a una temperatura de 100  $^{\circ}\text{C}$  durante 1 h.
5. Posteriormente, las películas delgadas fueron sinterizadas a una temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$  en una mufla marca: Nabertherm, modelo: FD1545M, con un rango de temperatura de trabajo de 30 a 3000 $^{\circ}\text{C}$ , para sinterizado de componentes a alta temperatura con una rampa de calentamiento de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en una atmosfera de aire.
6. Finalmente, el sustrato fue retirado al enfriarse el equipo y se repitió el proceso hasta obtener los recubrimientos deseados. En este trabajo se elaboraron películas desde uno hasta cinco recubrimientos, depositando un recubrimiento por día.



**Figura 3.5** Diagrama del proceso de depósito por centrifugación para la elaboración de películas de ITO.

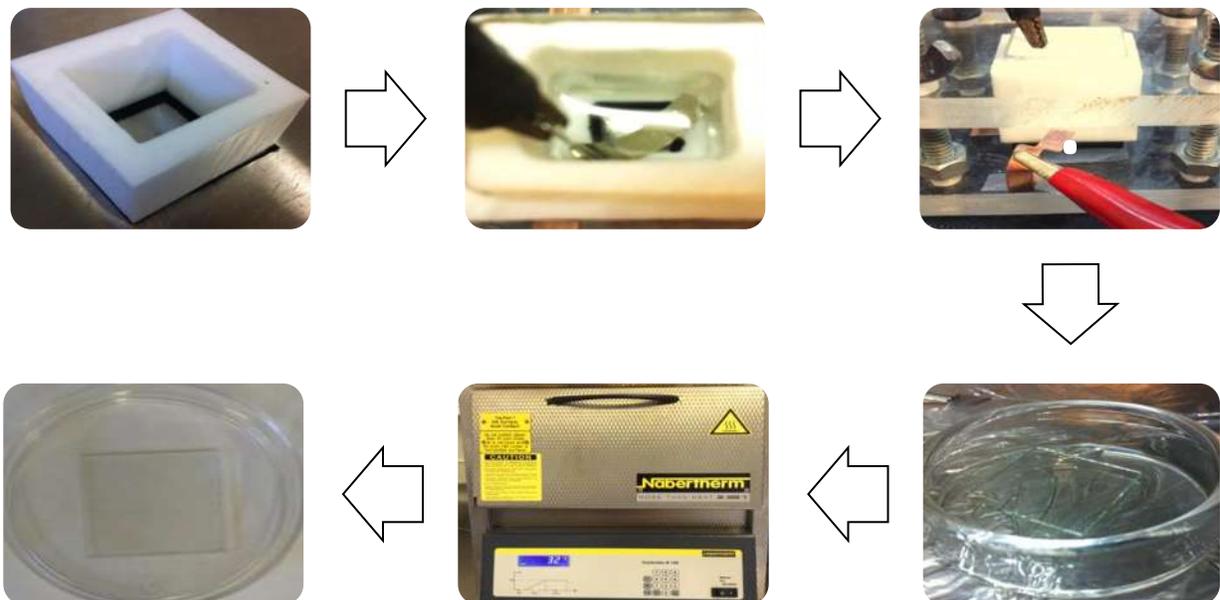
También se estudió el crecimiento de la película por el método de depósito electroforético, éste se dio en dos etapas; una plantilla conductora inicial depositada por centrifugación seguido del recubrimiento por deposición electroforética.

Una vez estudiados y encontrados los parámetros de depósito para el sol elaborado se procedió a depositarlo sobre las películas obtenidas por centrifugación con una fuente programable; se siguió el diseño experimental tal y como se describe a continuación:

1. Inicialmente, se armó una celda de teflón (PTFE) en un soporte de acrílico sujetando el sustrato en la parte inferior y se selló con un empaque de neopreno para evitar derrames de la solución.
2. Se depositó en la celda un volumen de 2.5 ml de sol de ITO con una pipeta y se conectaron los electrodos. Esta cantidad de solución se mantuvo constante para cada experimento y se desechó después de cada depósito con la finalidad de mantener una concentración constante para cada recubrimiento.

3. El depósito se llevó a cabo bajo potencial eléctrico de 3 y 5 V; se hizo uso de una fuente de poder programable marca Keithley modelo 2450 Source Meter con un rango de 0 a 100 V. Se utilizó un contraelectrodo o ánodo de platino y un sustrato de ITO de una capa obtenido por centrifugación como electrodo de trabajo o cátodo.
4. Una vez recubierto el sustrato, la película se secó sobre una placa de Petri sin tapar a una temperatura de 100 °C durante 1 h en una parrilla marca Thermo Scientific con un rango de 0 a 540 °C.
5. Posteriormente, la película se sinterizó a una temperatura de 500°C en una mufla marca: Nabertherm, modelo: FD1545M, con un rango de temperatura de trabajo de 30 a 3000°C, para sinterizado de componentes a alta temperatura, con una rampa de calentamiento de 15°C/min en una atmósfera de aire.

El procedimiento de deposición electroforética sobre las películas obtenidas por centrifugación se observa en la Figura 3.6.



**Figura 3.6** Diagrama del proceso de depósito electroforético para la elaboración de películas de ITO.

### 3.2.3 Diseño experimental

Se realizó un estudio de las variables del proceso mediante el planteamiento de un diseño experimental  $2^3$  para el método de deposición electroforética. Este diseño experimental permite manejar tres variables con dos niveles con lo que se obtendrán 8 experimentos, con el fin de establecer la influencia que tiene cada variable sobre los parámetros de salida que se quieren alcanzar de acuerdo al modelo de Montgomery [50].

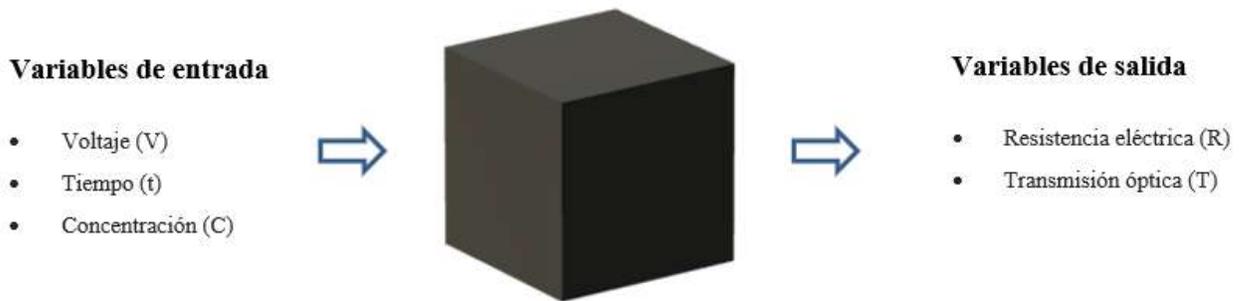


Figura 3.7 Planteamiento del diseño experimental.

Geoméricamente el diseño es un cubo como lo muestra la Figura 3.8, con las ocho corridas experimentales formando las aristas del cubo. Se le asignó un código a cada variable A (Voltaje), B (Tiempo) y C (Concentración) así como a cada nivel alto (+) y bajo (-).

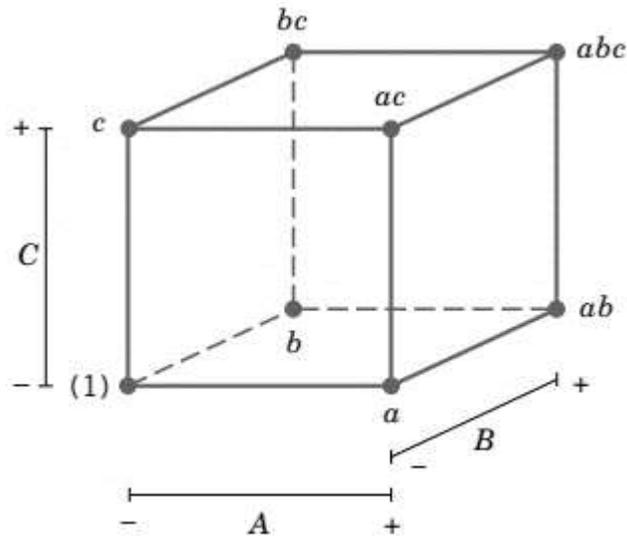
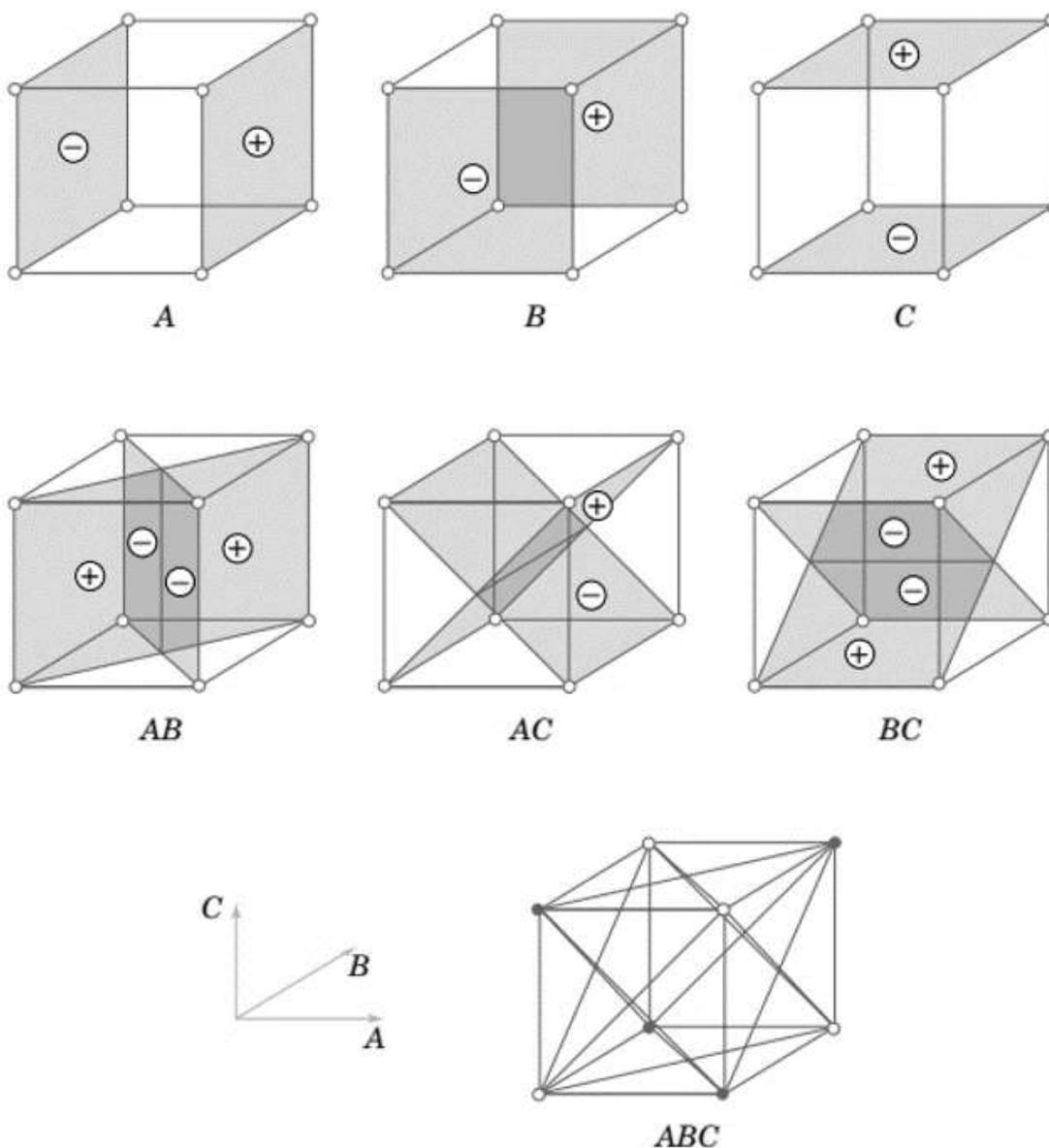


Figura 3.8 Vista geométrica del diseño experimental factorial  $2^3$  [50].

La combinación de las interacciones entre las variables puede observarse geoméricamente en la Figura 3.9.



**Figura 3.9** Representación geométrica de los contrastes correspondientes a los principales efectos e interacción en el diseño  $2^3$ . (a) Efectos principales (b) Interacción entre dos factores (c) Interacción entre tres factores [50].

En la Tabla 3.2 se presenta la matriz de experimentos correspondientes a las variables de acuerdo al diseño experimental factorial  $2^3$ , en el cual, se estipuló una clave característica a cada experimento, esta representación constituye la matriz del diseño experimental.

**Tabla 3.2** Matriz de diseño factorial 2<sup>3</sup>.

<b>Clave de experimento</b>			
<b>Clave</b>	<b>Voltaje</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Concentración</b>
<b>E1</b>	-1	-1	-1
<b>E2</b>	1	-1	-1
<b>E3</b>	-1	-1	1
<b>E4</b>	1	-1	1
<b>E5</b>	-1	1	-1
<b>E6</b>	1	1	-1
<b>E7</b>	-1	1	1
<b>E8</b>	1	1	1

Para el proceso de deposición electroforética se tomaron en cuenta los parámetros más importantes, es decir, aquellos que puedan influir en mayor o en menor medida en las propiedades finales de las películas delgadas de ITO. Los valores máximos y mínimos de cada una de estas variables fueron determinados en base a un estudio experimental previo que permitió determinar el rango posible de las variables de depósito para obtener películas lo más homogéneas posibles. La Tabla 3.3 muestra los valores encontrados para el proceso electroforético. En el caso del voltaje se han elegido valores bajos los cuales han dado mejores resultados en la literatura [21], la distancia entre la muestra y el electrodo de platino se mantuvo constante a 1 cm de separación.

**Tabla 3.3** Valores de las variables de entrada.

<b>Valores de variables</b>			
<b>Código</b>	<b>Variables</b>	<b>Nivel bajo (-1)</b>	<b>Nivel alto (+1)</b>
<b>A</b>	Voltaje (V)	3	5
<b>B</b>	Tiempo (min)	15	30
<b>C</b>	Concentración (M)	0.1	0.3

De forma que la combinación de las variables de entrada da como resultado la tabla de experimentos:

**Tabla 3.4** Tabla de experimentos.

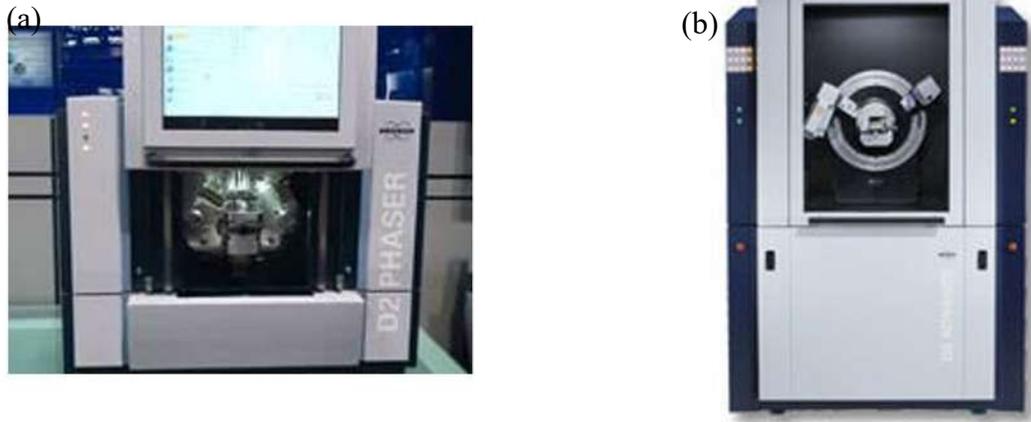
Clave	Voltaje (V)	Tiempo (min)	Concentración (M)
E1	3	15	0.1
E2	5	15	0.1
E3	3	15	0.3
E4	5	15	0.3
E5	3	30	0.1
E6	5	30	0.1
E7	3	30	0.3
E8	5	30	0.3

### 3.3 Caracterización de las películas delgadas de ITO

Una vez obtenidas las películas delgadas se caracterizaron por diferentes técnicas para estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas.

#### 3.3.1. Difracción de rayos-X

Para estudiar la estructura cristalina a partir del patrón de difracción se utilizó un difractómetro de rayos-X, modelo D2 PHASER marca BRUKER y uno modelo D8 ADVANCE, marca BRUKER con una fuente de radiación de cobre  $K_{\alpha}$  con una longitud de onda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . El rango angular  $2\theta$  fue de  $18$  a  $70^{\circ}$  con un tiempo de paso de  $0.5 \text{ s}$ .



**Figura 3.10** Difractómetro de rayos-X marca Bruker modelo (a) D2 Phaser y modelo (b) D8 Advance.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Se estudió la nano estructura de las películas depositadas con un microscopio electrónico de emisión de campo marca: JEOL, modelo: JSM-7600F FEG-SEM. El microscopio electrónico de barrido cuenta con un analizador de espectroscopia de energía dispersiva EDS (por sus siglas en inglés – Energy Dispersive Spectroscopy) con el cual se analizaron los elementos que conforman el material en estudio. Las muestras fueron recubiertas con una capa muy delgada de cobre que no provocan cambios en la morfología pero que ayudan a que no se cargue eléctricamente el material.



**Figura 3.11** Microscopio electrónico de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM.

### 3.3.3 Microscopía de fuerza atómica

Se estudio la topografía de las películas delgadas de ITO con un equipo JEOL JSPM-5200 Scanning Probe Microscope con una resolución de 10 nm. El análisis consiste de un cantiléver con una punta afilada de diamante < 10 nm de radio en el extremo la cual provee una resolución espacial nanométrica, la información es obtenida por las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra, la frecuencia de resonancia fue de ~ 308 kHz y el área de estudio de 4  $\mu\text{m}^2$ .



**Figura 3.12** Microscopio de fuerzas atómicas JEOL JSOM-5200 Scanning Probe Microscope.

### 3.3.4. Espectroscopia UV-Vis

Se estudiaron las propiedades ópticas mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis en el rango visible 380-740 nm con un equipo marca Perkin Elmer modelo Lambda 25 con un rango de trabajo de 190 – 1100 nm. En las mediciones de transmitancia se tomó el aire como línea base y se midió la película más el sustrato, por lo que la transmitancia reportada en este trabajo corresponde a la contribución de la película más el sustrato.



**Figura 3.13** Espectrofotómetro UV-Vis modelo Lambda 25 de la marca Perkin-Elmer.

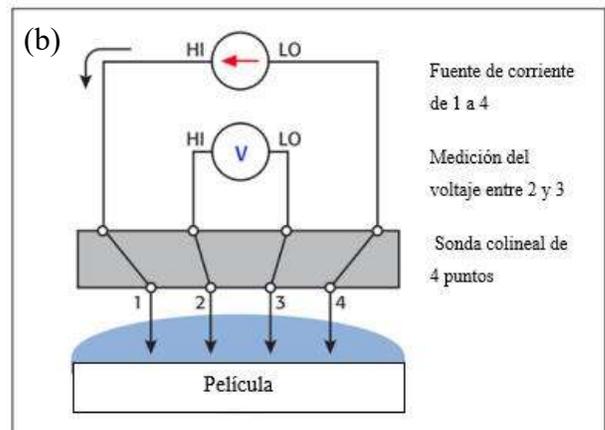
### 3.3.5 Método de cuatro puntas

Se determinó la resistencia eléctrica de las películas delgadas por el método de cuatro puntas con un arreglo lineal (Figura 3.12b) y se utilizó un equipo marca Keithley modelo 2450 Source Meter (Figura 3.12a). El análisis se llevó a cabo con un barrido de corriente de 0 a 10 mA con un incremento de 0.1 mA. Las mediciones se realizaron con las muestras expuestas a la luz del laboratorio y a temperatura ambiente.

(a)



(b)



**Figura 3.14** (a) Fuente programable marca Keithley modelo 2450 y (b) Diagrama de cuatro puntas lineal.

### 3.3.6 Nanoindentación

Se determinaron las propiedades mecánicas de las películas por la técnica de nanoindentación con un equipo Hysitron Nanomechanical Test Instruments, con un rango de trabajo de carga de 0-10 mN y una resolución de carga de 1 nN. Las curvas de carga (P) – desplazamiento (h) se obtuvieron utilizando una punta de diamante con geometría Berkovich.



**Figura 3.15** Nanoindentador Hysitron Nanomechanical Test Instruments.

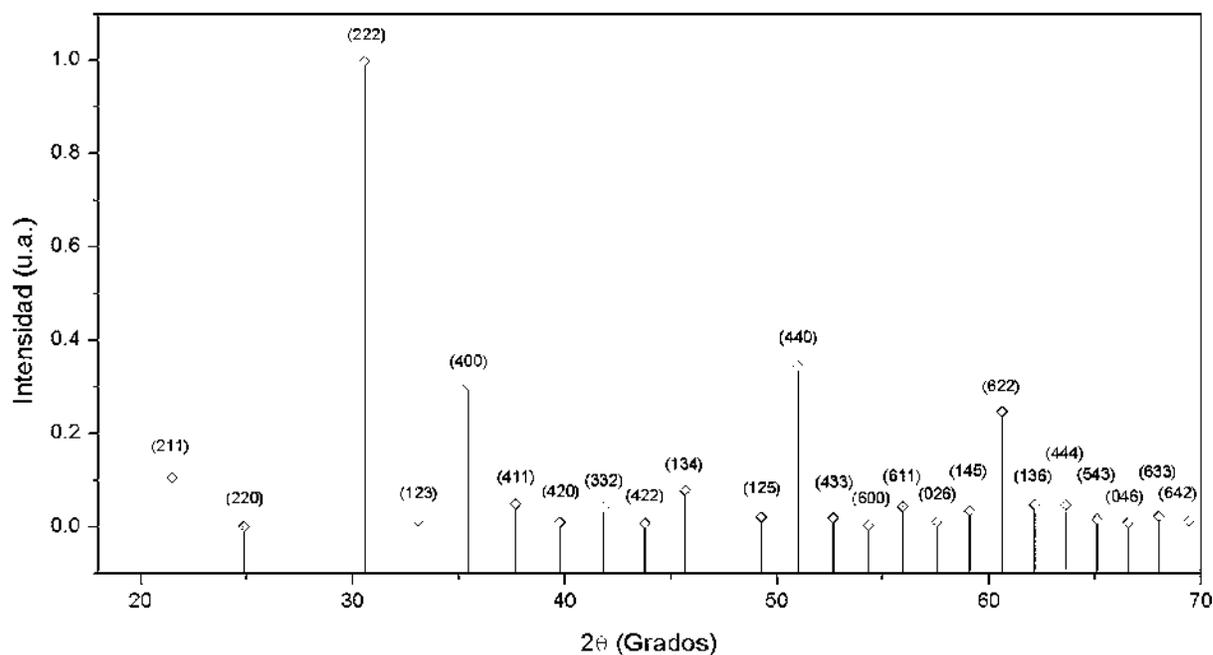
## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en la caracterización estructural, morfológica, óptica, eléctrica y mecánica de las películas delgadas de ITO obtenidas por la técnica sol-gel a partir de una solución precursora simple.

### 4.1. Caracterización estructural

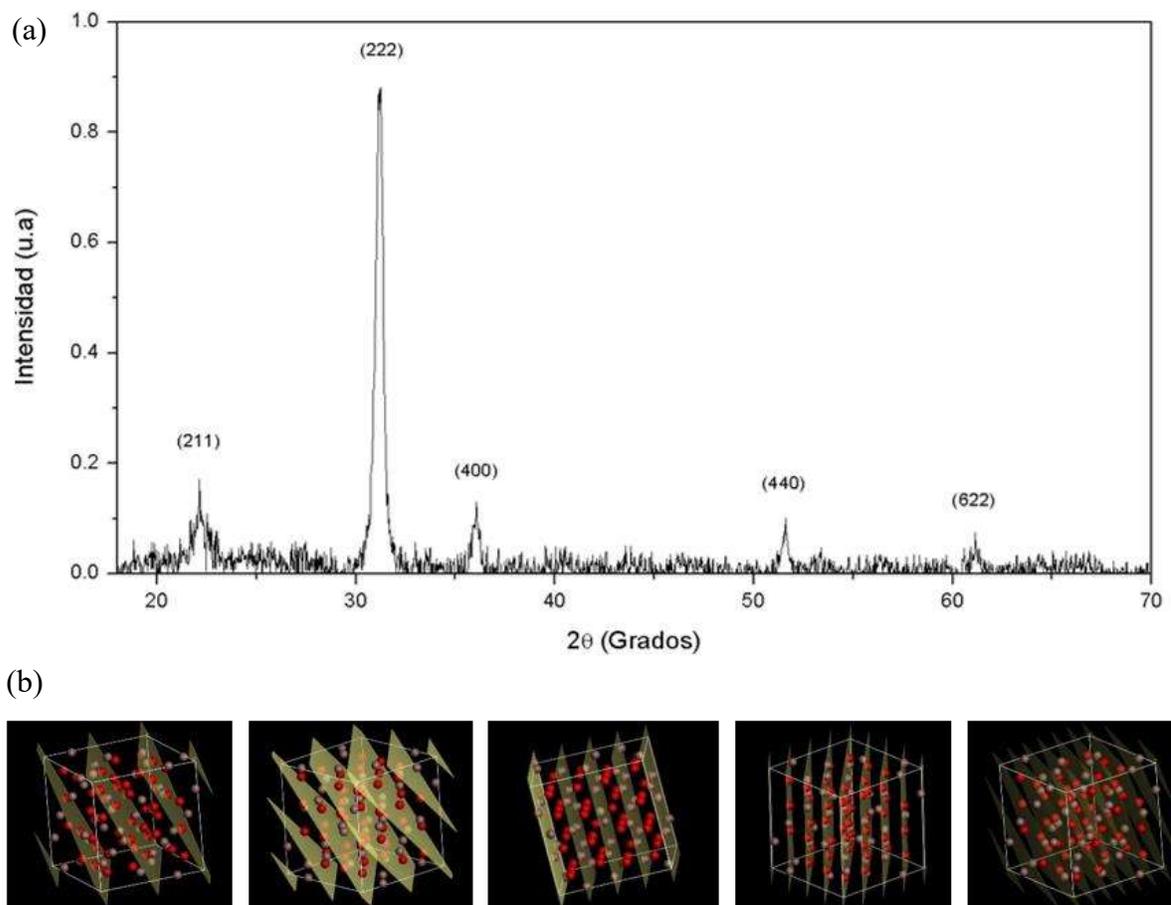
#### 4.1.1 Cristalinidad

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X, el rango angular fue en el intervalo  $2\theta$  de 18 a 70 grados. Inicialmente, se determinó la fase cristalina comparando el difractograma experimental con los de la base de datos del programa DIFFRAC.SUITE EVA comercializado por la corporación Bruker, identificando los tres primeros picos de mayor intensidad. El patrón de difracción de rayos-X de todas las muestras correspondieron con los reportados para la estructura cúbica bixbyita de ITO (Figura 4.1).



**Figura 4.1** Patrón de difracción de rayos-X de películas delgadas de ITO (PDF 01-083-3350).

En la Figura 4.2 se presenta el difractograma de una película de ITO crecida por centrifugación, se observa un patrón característico de una estructura de alta simetría, pocos picos en un amplio rango angular. El pico de mayor intensidad corresponde al plano (222) seguido de la difracción de los planos (211), (400), (440) y finalmente (622). No fue posible identificar más picos claramente debido a que se observa una contribución amorfa que puede ser atribuida al sustrato de vidrio ya que la relación de espesor película-sustrato es de aproximadamente 1:2740. Las películas son policristalinas con una orientación preferencial en el plano (222) en dirección [111] para todas las muestras. No se encontraron fases correspondientes al óxido de estaño, esto indica un buen dopaje en la estructura del  $\text{In}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.2** Difractograma de una película de ITO crecida por centrifugación y sinterizada a  $500^\circ\text{C}$  (a) y familias de planos simétricos para cada pico identificado en la celda unitaria de ITO (b) obtenidos a partir del programa Materials Studio con la versión de prueba.

El parámetro de red obtenido fue de  $a = 9.923 \text{ \AA}$ , calculado a partir del pico de mayor intensidad, utilizando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.3)$$

El parámetro de red ( $a$ ) está relacionado con la distancia interplanar ( $d$ ) de acuerdo a la igualdad:

$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

para un sistema cúbico donde  $h, k$  y  $l$  son los índices de Miller.

Este valor disminuyó apenas un 1.91 % en relación al parámetro de la estructura de  $\text{In}_2\text{O}_3$  reportado por Marezio y Col. [51], la cual, es una diferencia pequeña considerando que el ión sustitucional  $\text{Sn}^{4+}$  es ~13.75% más pequeño que el ión  $\text{In}^{3+}$ . Este cambio en el parámetro de red, así como en la distancia interplanar (Tabla 4.1) varía según la cantidad de impurificante como lo reporta Shen y Col. [52], así también como de los radios iónicos de enlace (estado de oxidación del impurificante).

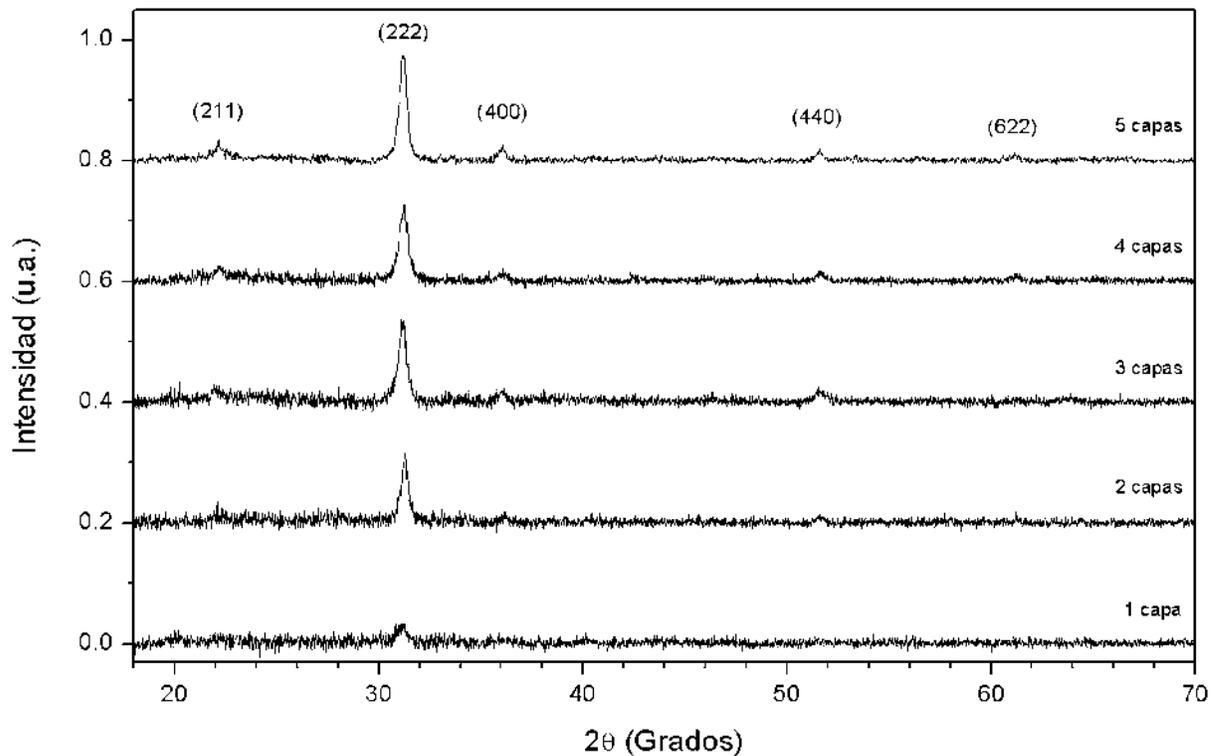
Esto es debido a que el ión  $\text{Sn}^{4+}$  ( $r_i = 0.69 \text{ \AA}$ ) entra en solución sólida y al ser de menor tamaño que el ión de  $\text{In}^{3+}$  ( $r_i = 0.80 \text{ \AA}$ ) produce esfuerzos de compresión en la estructura, distorsionando la red y desplazando los picos de la muestra respecto de los característicos de la estructura  $\text{In}_2\text{O}_3$  hacia ángulos mayores de acuerdo a la tarjeta de difracción No. 99-900-0002.

De igual manera, algunos autores han reportado un incremento en el parámetro de red [23,38,53], al cual, estudios lo atribuyen principalmente a la incorporación sustitucional del ión  $\text{Sn}^{2+}$  en los sitios del  $\text{In}^{3+}$ , cuyo radio iónico es 71% mayor que el del ión  $\text{Sn}^{4+}$  [17], así como las vacancias de oxígeno y los esfuerzos producto de la diferencia de coeficientes térmicos entre la película y el sustrato [38].

**Tabla 4.1** Comparación del espaciamiento interplanar de las películas de ITO obtenidas por centrifugación con valores obtenidos de una tarjeta de difracción.

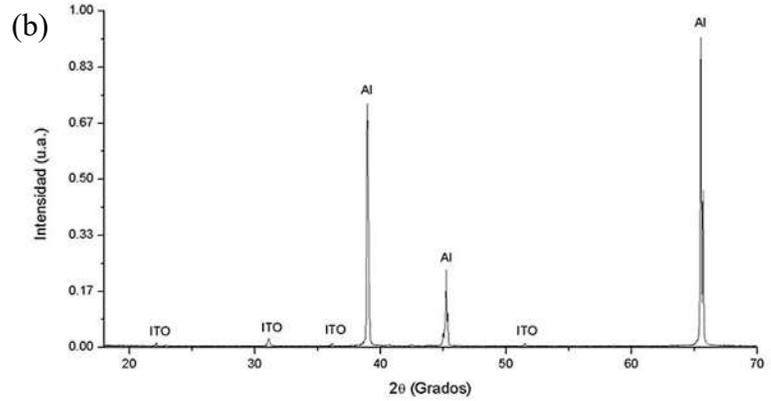
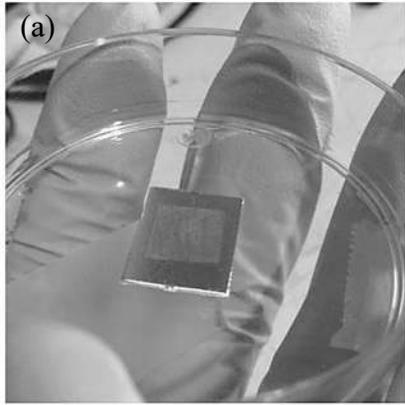
<b>Posición de los picos - <math>2\theta</math></b> <b>(grados)</b>	<b>Espaciamiento interplanar</b> <b><math>d</math> calculado (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>Espaciamiento interplanar</b> <b><math>d</math> de la tarjeta JCPDF (<math>\text{\AA}</math>)</b>
<b>22.14</b>	4.01	4.13
<b>31.2</b>	2.86	2.92
<b>36.1</b>	2.49	2.53
<b>51.61</b>	1.77	1.79
<b>61.13</b>	1.51	1.53

Con la finalidad de estudiar el efecto del incremento de espesor en la cristalinidad del material, en la Figura 4.3 se presentan los patrones de difracción de las películas elaboradas por centrifugación de una a cinco capas. El pico de mayor intensidad para todas las películas corresponde al plano (222) y es el primer pico que se distingue claramente [54]. Se observan picos de alta y baja intensidad a medida que aumenta el número de capas depositadas en la película. Los picos de difracción de menor intensidad indican una menor cristalinidad o una mayor cantidad de fase amorfa en la película, mientras que los picos ensanchados reflejan cristalitas más pequeños.



**Figura 4.3** Patrones de difracción de rayos-X para las películas de 1 a 5 capas depositadas por centrifugación y sinterizadas a una temperatura de 500 °C durante 1 h.

Antes del crecimiento se hicieron pruebas de depósito para evaluar la viabilidad del proceso como se explica a continuación. Para iniciar se elaboró una solución de ITO, la cual, se depositó sobre un sustrato de aluminio con la finalidad de garantizar el depósito con las condiciones óptimas reportadas en la literatura [29,55]. El sustrato de aluminio fue limpiado y electropulido en una solución de ácido fosfórico al 10 wt. % en una celda electroforética de teflón en la cual se le aplicó un potencial de 1.5 V durante un tiempo de 1 h. Una vez limpio el sustrato se procedió a depositar el sol de ITO, se usó una celda electroforética de teflón y se empleó un contraelectrodo o ánodo de platino con un potencial de 3 V. El sustrato fue secado en parrilla durante 1 h y sinterizado en atmósfera de aire a una temperatura de 500 °C como se observa en la Figura 4.4. Se estudió la película depositada mediante difracción de rayos-X (b) con la finalidad de identificar la estructura cristalina y continuar con el crecimiento sobre los sustratos preparados de vidrio.



**Figura 4.4** (a) Película de ITO crecida por deposición electroforética sobre aluminio y sinterizada a una temperatura de 500 °C por 1 h, (b) Patrón de difracción de rayos-X de la película de ITO crecida por deposición electroforética sobre sustrato de aluminio electropulido.

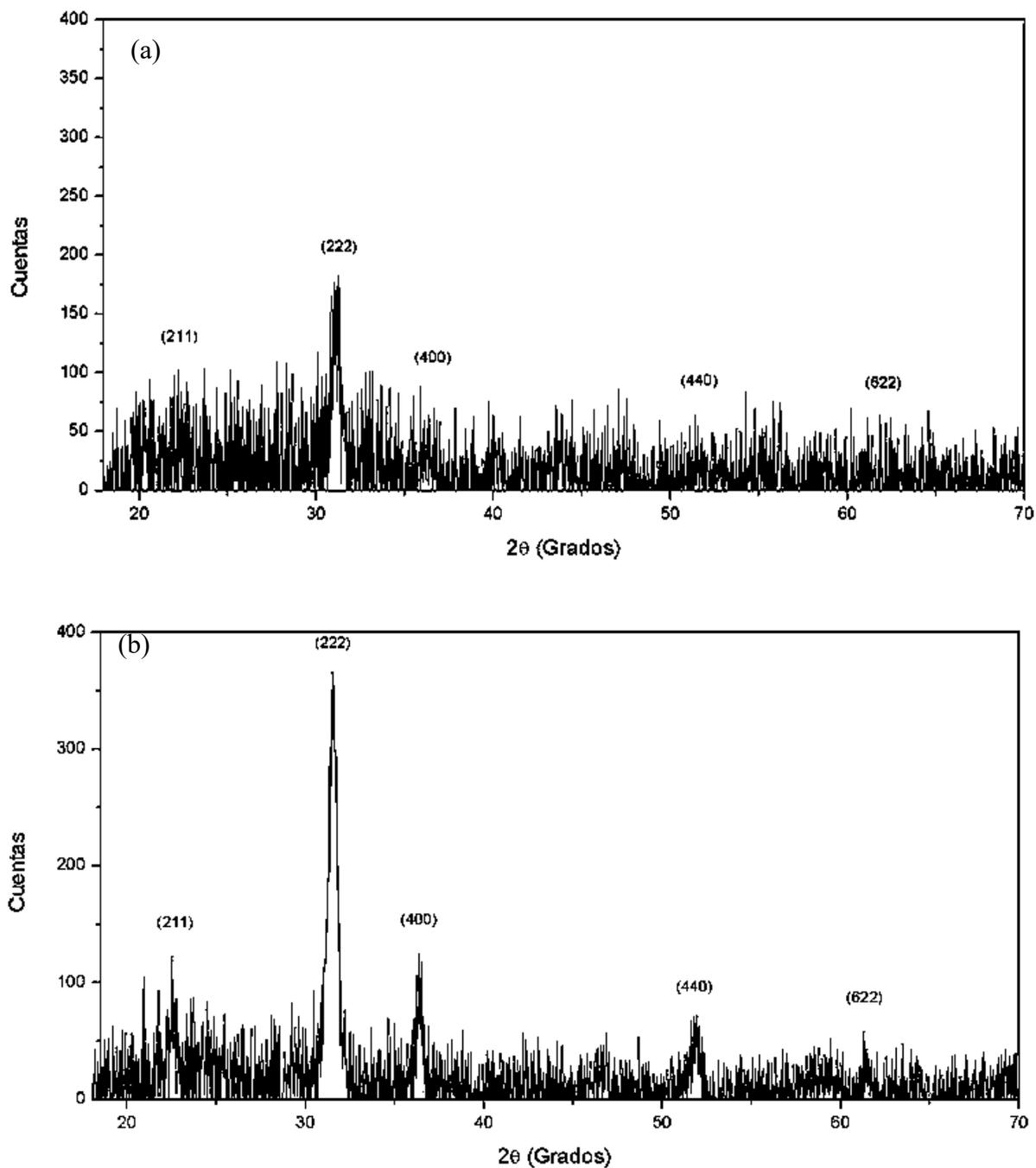
En la Tabla 4.2 se presenta la relación de las distancias interplanares obtenidas para una película de ITO crecida por deposición electroforética sobre un sustrato de aluminio, los valores son muy similares para las películas elaboradas por centrifugación con una diferencia menor al 1% y ligeramente mayores (~ 1.75 %) para las películas crecidas sobre sustrato de ITO.

**Tabla 4.2** Comparación del espaciamiento interplanar de la película de ITO crecida por deposición electroforética sobre sustrato de aluminio con valores obtenidos de una tarjeta de difracción.

Posición de los picos - $2\theta$ (grados)	Espaciamiento interplanar $d$ calculado (Å)	Espaciamiento interplanar $d$ de la tarjeta JCPDF (Å)
<b>22.15</b>	4.01	4.13
<b>31.10</b>	2.87	2.92
<b>36.17</b>	2.48	2.53
<b>51.48</b>	1.77	1.79

Como se puede observar en el patrón de difracción de rayos-X para las películas crecidas por electrodeposición (Figura 4.5), muestran una mayor intensidad de pico en comparación con los difractogramas obtenidas para las crecidas por centrifugación, sin embargo, presentan más ruido

de fondo, el cual dificulta la identificación de otros planos de difracción, esto puede ser atribuido a una baja cristalinidad.



**Figura 4.5** Patrón de difracción de rayos-X de una película de ITO antes (a) y después (b) del crecimiento por deposición electroforética.

En la Tabla 4.3 se presentan las distancias interplanares calculadas para la película (E2) crecida por deposición electroforética, se puede observar una disminución en el espaciado interplanar ligeramente menor que para las crecidas por centrifugación, esto puede deberse a la cantidad de iones Sn<sup>4+</sup> alojados en la estructura.

**Tabla 4.3** Comparación del espaciado interplanar de la película de ITO correspondiente a la muestra E2 crecida por deposición electroforética con valores obtenidos de una tarjeta de difracción.

<b>Posición de los picos - 2θ (grados)</b>	<b>Espaciado interplanar d calculado (Å)</b>	<b>Espaciado interplanar d de la tarjeta JCPDF (Å)</b>
<b>22.52</b>	3.94	4.13
<b>31.48</b>	2.84	2.92
<b>36.36</b>	2.47	2.53
<b>51.95</b>	1.76	1.79
<b>61.28</b>	1.51	1.53

#### 4.1.2 Tamaño de cristalito

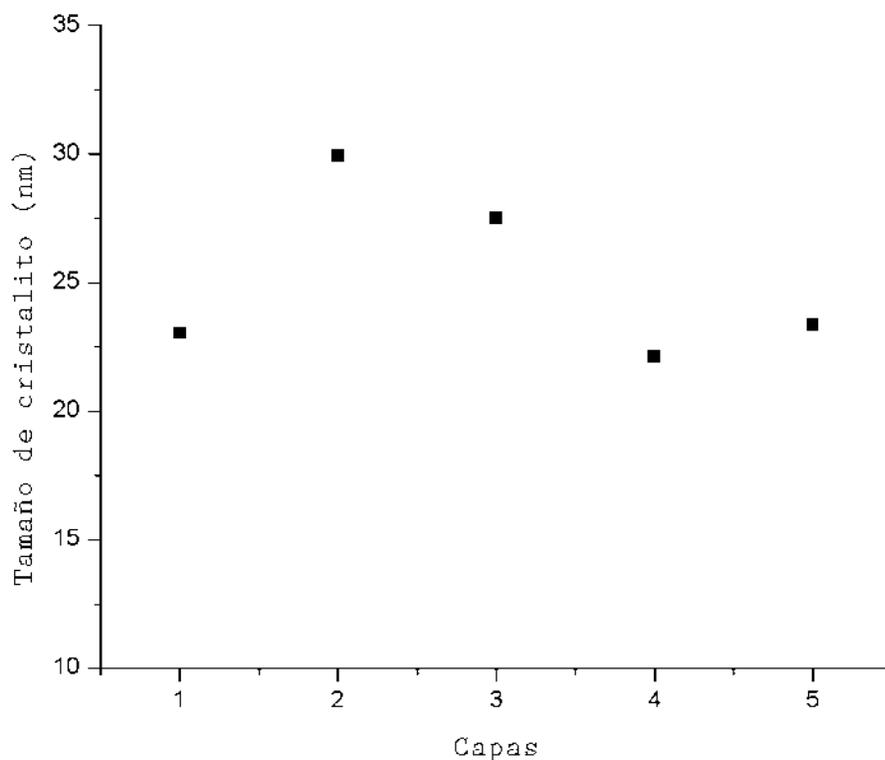
El tamaño de cristalito se calculó a partir de los difractogramas de rayos-X mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 4.3). Inicialmente se debe identificar el ancho medio del pico de mayor intensidad (FWHM) que en este sistema corresponde a la difracción del plano (222). En este caso se utilizó el programa DIFFRAC.SUITE EVA comercializado por la corporación Bruker y se encontró que para las películas elaboradas por centrifugación se tiene un tamaño de cristalito promedio de 25 nm, el cual se encuentra dentro de los valores más bajos reportados en la literatura para este compuesto [19,20].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

Donde  $\tau$  es el tamaño promedio de cristalito,  $K$  es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz,  $\beta$  es el ancho medio de pico de mayor intensidad y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Como se puede observar en la Figura 4.6 el tamaño de cristalito no varía significativamente con el número de capas, este se mantiene en un rango entre 20 y 30 nm, con un promedio de 25.6 nm y

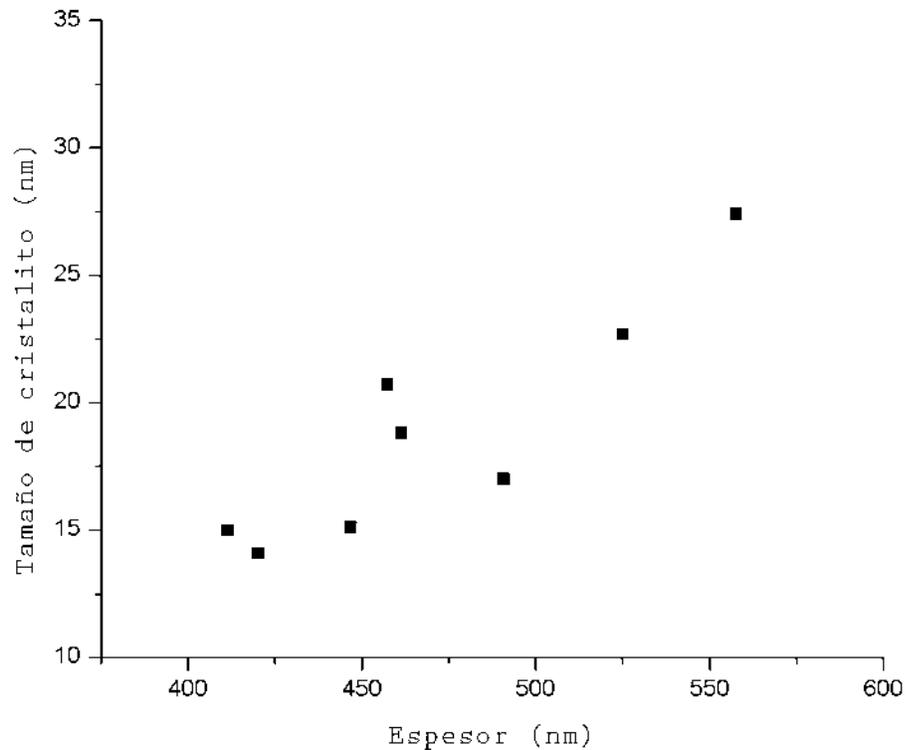
una desviación estándar de  $\sigma = 2.9$ . Contrario a lo que se esperaba, que con cada etapa de sinterizado se incrementara el tamaño de cristalito, así como cristalinidad y finalmente, su transparencia. Sin embargo, lo anterior no sucede ya que se piensa que, a pesar de tener intensidades más grandes en los patrones de difracción para las películas con cinco capas, esto es producto del incremento en el volumen de interacción y no en la cristalinidad.



**Figura 4.6** Relación tamaño de cristalito - capas depositadas para las películas crecidas por centrifugación

Por otro lado, las películas crecidas por deposición electroforética exhiben un tamaño de cristalito en un rango menor (Figura 4.7), con un promedio de 18.9 nm y una desviación  $\sigma = 4.3$ . Esta baja cristalinidad pudo haberse originado al tiempo de sinterizado, ya que las películas crecidas por deposición presentan un espesor promedio 29 % mayor a las crecidas por centrifugación de cinco capas, por lo que el tiempo de sinterizado no debió ser suficiente para que existiera un arreglo atómico mayor en todo el volumen de la película pues se mantuvo constante para ambas técnicas crecimiento. Desafortunadamente este parámetro no fue considerado para el diseño experimental, sin embargo, es útil para futuras investigaciones. Sin embargo, se puede observar que el tamaño de

crystalito va incrementando con el espesor de la película, a diferencia del crecimiento por centrifugación la cual presenta valores relativamente similares en cada capa depositada.



**Figura 4.7** Relación tamaño de cristalito - espesor de película para las películas crecidas por deposición electroforética.

Si bien se sabe que las propiedades mecánicas se ven beneficiadas por esta característica de cristales nanométricos [56], las propiedades electrónicas pueden verse afectadas ya que se incrementan los límites de grano y esto puede llegar a reducir la movilidad electrónica a través de la película. Sin embargo, estudios han demostrado que, a pesar de esto, se puede llegar a obtener una mejora significativa en la uniformidad de propiedades electrónicas y ópticas a lo largo de la película [57].

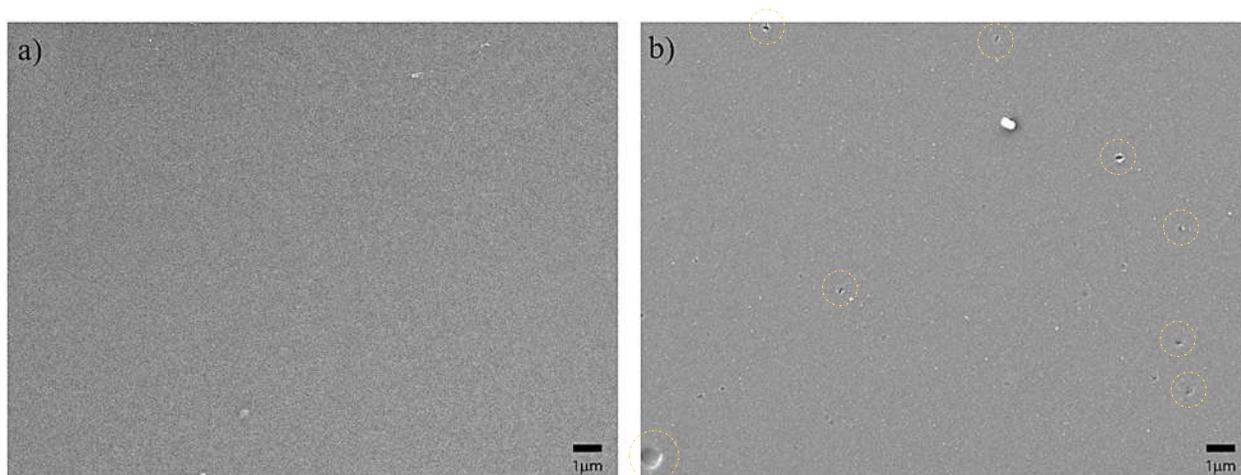
Temperaturas mayores a la de sinterizado podría mejorar la cristalinidad en la película, al igual que la movilidad electrónica [49,58]. No obstante, se debe tener un mayor control en la atmósfera de tratamiento a elevadas temperaturas ( $> 500$  °C), así como tener conocimiento del origen y la composición del sustrato, el cual puede causar una alta difusión atómica entre el sustrato y la película.

## 4.2 Caracterización morfológica

### 4.2.1 Microscopía electrónica de barrido

Con la finalidad de estudiar la morfología de las películas y complementar el estudio superficial de microscopía de fuerza atómica, se observaron las muestras a diferentes ampliaciones. Con lo anterior se pudo identificar que, a mayores ampliaciones fue posible observar la distribución de las partículas que conforman la película, sin embargo, debido a su baja rugosidad no permiten una alta dispersión de electrones secundarios y, por lo tanto, disminuye considerablemente la nitidez.

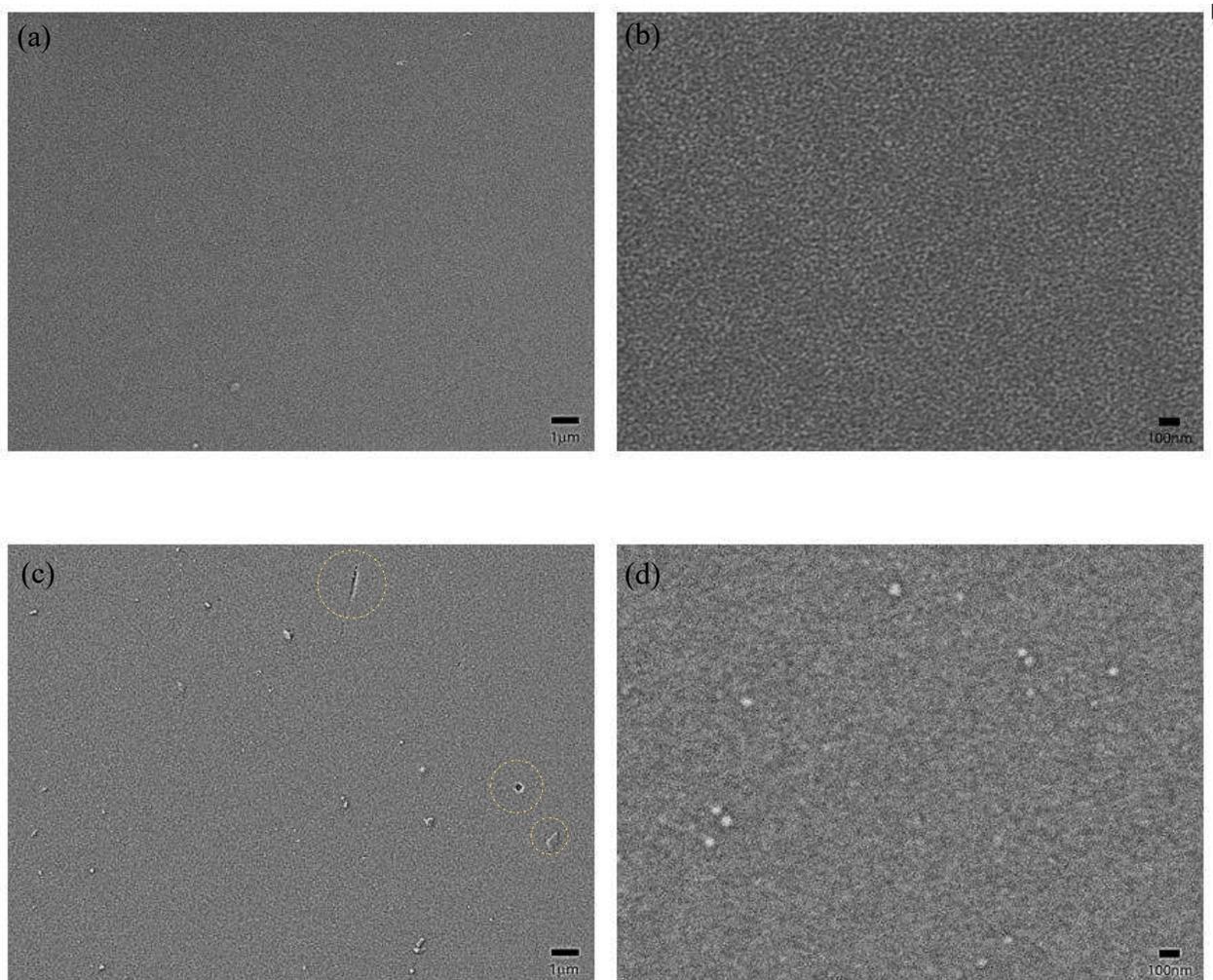
La Figura 4.8 muestra las micrografías de las películas de ITO elaboradas por (a) centrifugación y por (b) deposición electroforética. Se observa en ambos casos una superficie homogénea, aunque la película elaborada por deposición presenta defectos tipo huecos, los cuales son de forma semi-circular y en el centro de estos el espesor de la película disminuye notablemente. Se piensa que estos defectos se forman durante el secado de la película, producto de la evaporación del solvente [59,60]. El agregado en la parte superior derecha de la Figura 4.8b parece ser un contaminante ya que se observa superpuesto a la película lo que pudo ocurrir durante la preparación de la muestra.



**Figura 4.8** Micrografías SEM a de una película de ITO crecida por a) centrifugación y b) deposición electroforética, sinterizadas a 500 °C durante 1h.

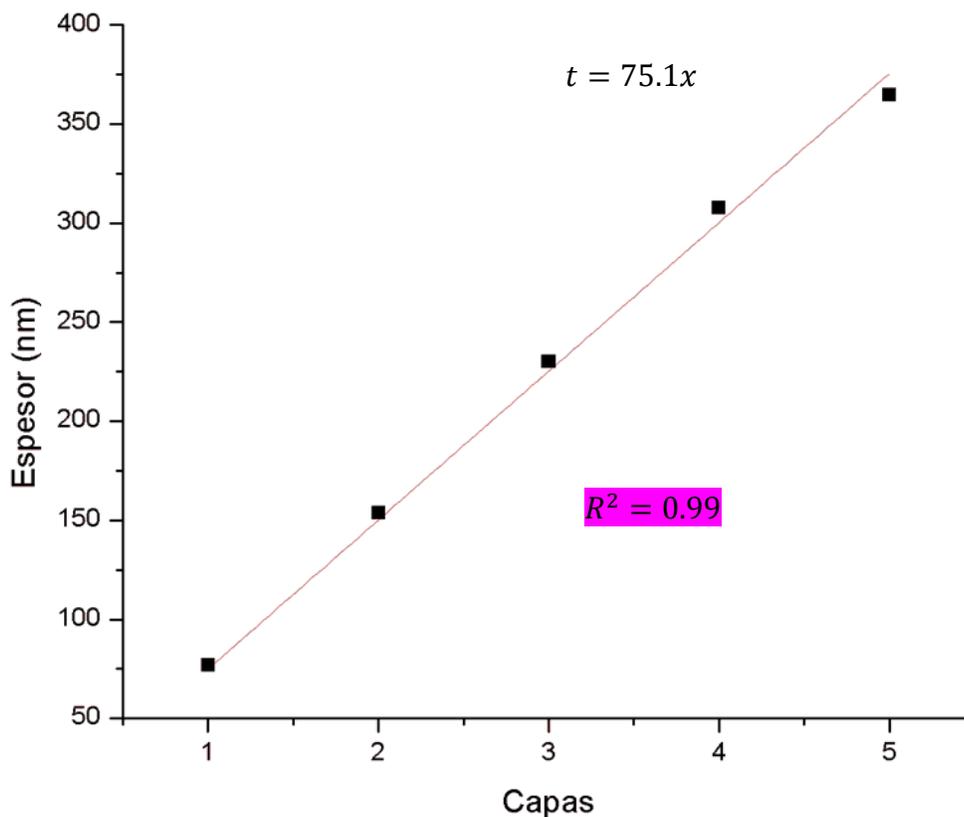
En la Figura 4.9 se presenta una micrografía SEM de una película de ITO elaborada por centrifugación y una por deposición electroforética, sinterizadas a 500 °C a diferentes magnificaciones. En general, se observa una alta homogeneidad en la superficie para las películas,

sin embargo las elaboradas por centrifugación exhiben una superficie con características superiores, libre de defectos, grietas y con un tamaño de grano uniforme y nanométrico en toda el área de estudio. Estas características superficiales intrínsecas de la técnica de depósito están en concordancia con el estudio de Korosi y Col. [20], ellos obtuvieron películas de muy alta calidad por esta misma técnica con un tamaño de partícula de 8 – 17 nm, una alta transparencia óptica > 90%. No obstante, las películas elaboradas por deposición electroforética se observa una distribución mayor en el tamaño de grano, el cual se piensa que es causado por la técnica de depósito, ya que existe una fuerza externa que contribuye al crecimiento de la película, por lo que el volumen depositado es mucho mayor, lo que favorecerá el crecimiento de grano.



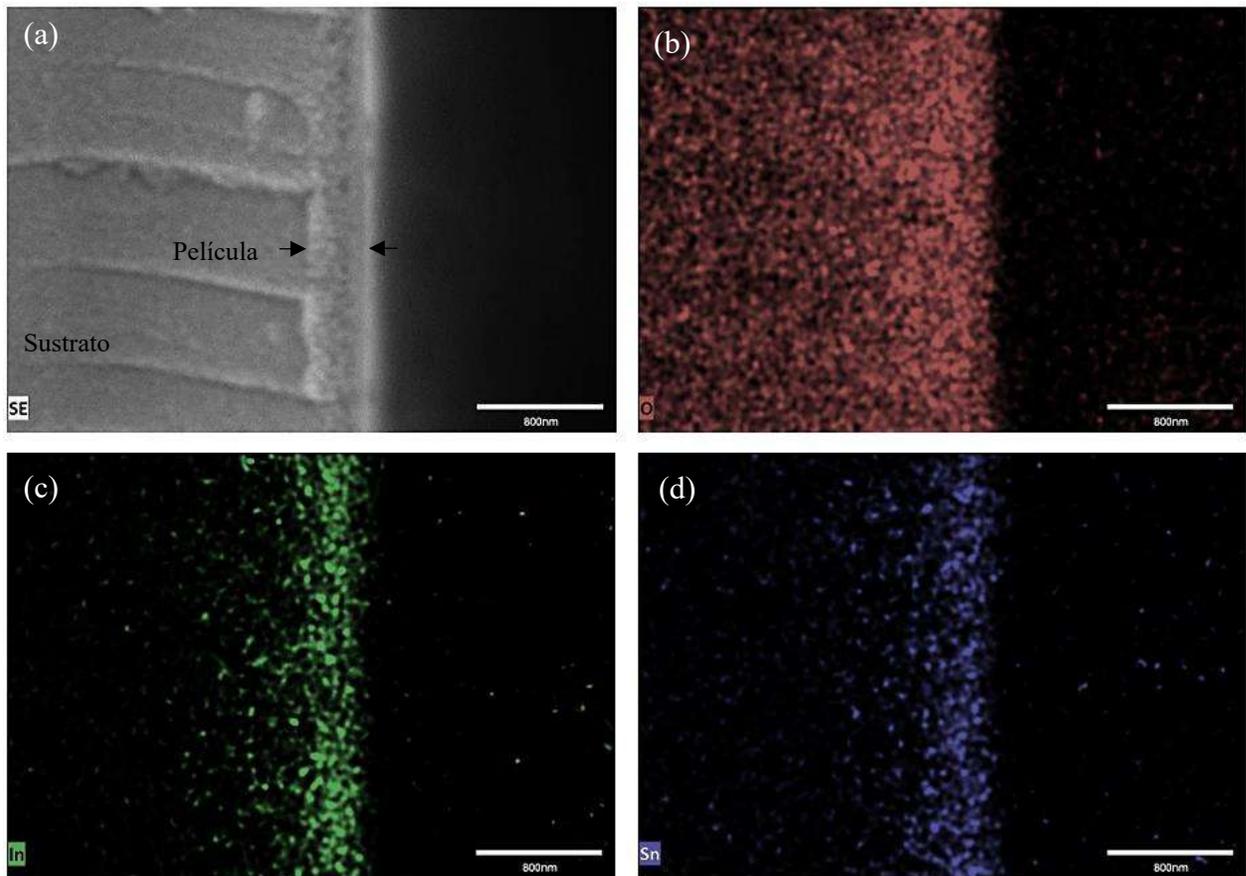
**Figura 4.9** Micrografía con electrones secundarios de una película de ITO crecida por centrifugación a) y b) y deposición electroforética c) y d), sinterizadas a 500 °C y recubierta con cobre.

Todas las películas elaboradas son submicrónicas con un espesor de  $\sim 365$  nm para las elaboradas por centrifugación de hasta cinco recubrimientos, con una tasa de depósito de  $\sim 75.1$  nm por capa (Figura 4.10) y de  $\sim 471$  nm para las crecidas por deposición electroforética, con  $\sigma = 47.17$ .



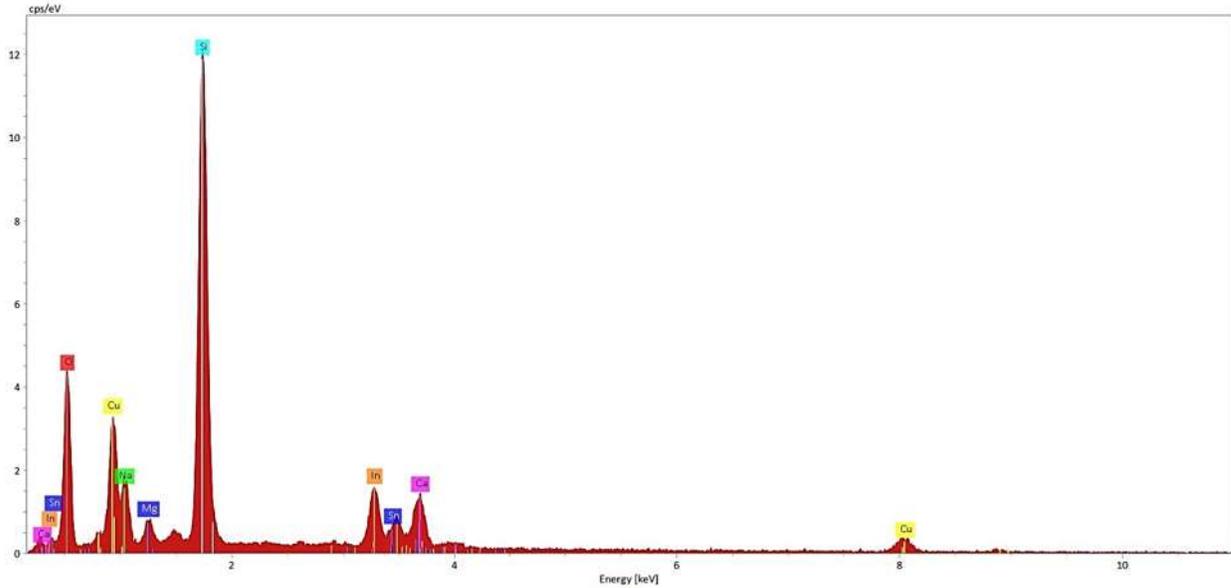
**Figura 4.10** Razón de depósito de las películas delgadas de ITO elaboradas por centrifugación.

Por medio de un mapeo químico por EDS de la muestra se observó la distribución atómica a lo largo de la película en un mapeo transversal o de canto (Figura 4.11). Se aprecia una mayor intensidad para la emisión de los átomos de indio que de estaño, esto debido a la relación atómica seleccionada de 10:1 (In:Sn). De igual manera la intensidad de la señal es muy constante a lo largo de la película y se va desvaneciendo gradualmente al interior de la muestra.



**Figura 4.11** (a) Micrografía SEM de la sección transversal de una película de ITO crecida por centrifugación de cinco capas obtenida por electrones secundarios. Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva, contribución al análisis elemental debida a (b) oxígeno, (c) indio y (d) estaño.

Mediante un análisis elemental por espectroscopia dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) (Figura 4.12) fue posible obtener la cuantificación atómica en base a las intensidades de su espectro de emisión de las películas de ITO. La señal de mayor intensidad corresponde al silicio seguido del oxígeno y de una serie de diferentes metales (Ca, Na, Mg, Al) los cuales constituyen la composición del vidrio. Las señales entre 3 y 4 keV de energía corresponden a las transiciones permitidas  $L_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.3772$  nm) y  $L_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.36$  nm) del indio y estaño respectivamente, contenidos en la película.



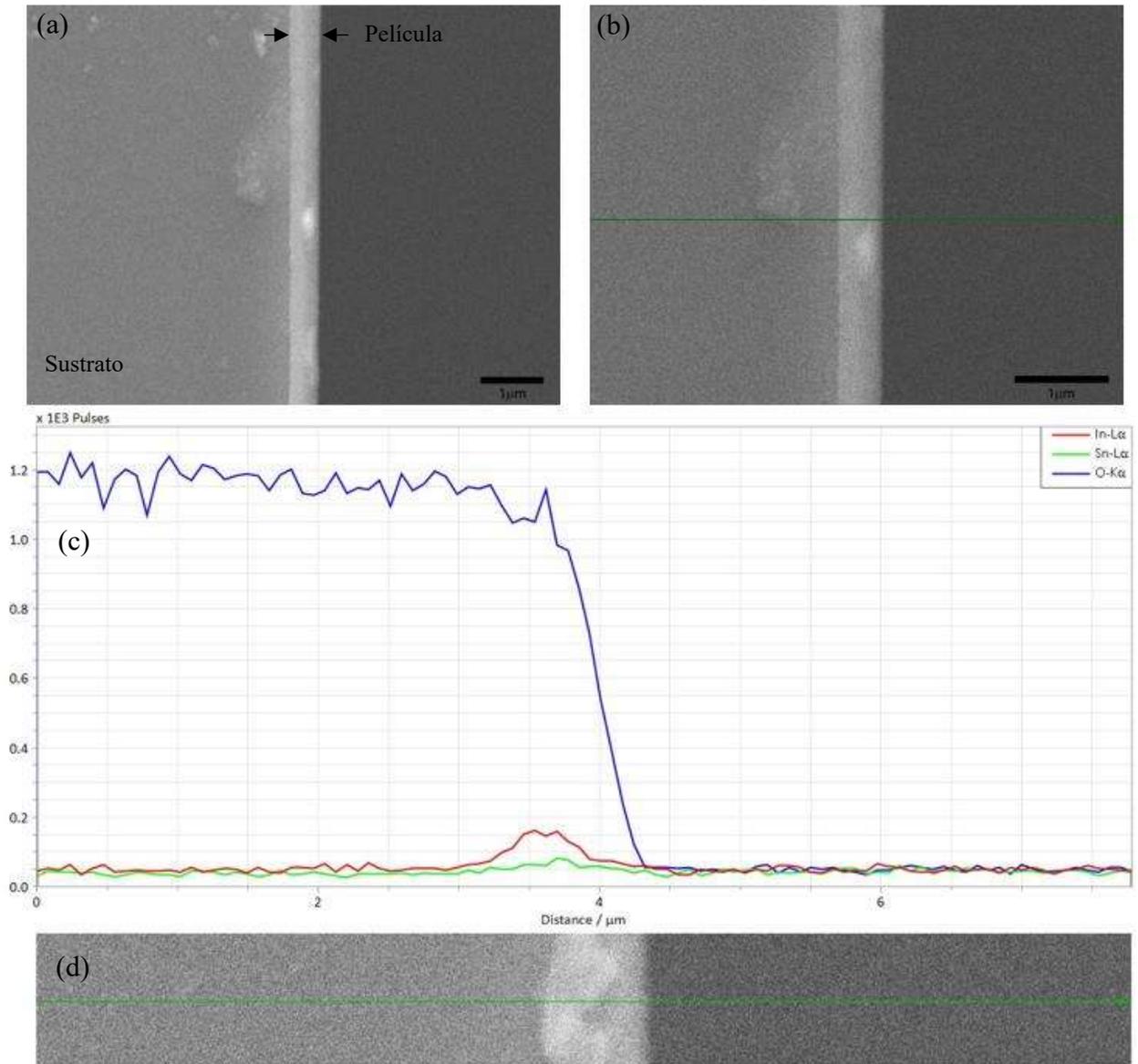
**Figura 4.12.** Análisis elemental por espectroscopia de rayos-x de energía dispersiva (EDS).

Como puede observarse en los resultados del análisis elemental mostrados en la Tabla 4.4, la cantidad de estaño corresponde  $\sim 10\%$  atómico en relación al indio, esta proporción se mantuvo desde la elaboración de la solución precursora, por lo que el método de síntesis dio lugar a una alta homogeneidad casi estequiométrica ( $\text{In}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ ) en las películas a lo largo del sustrato.

**Tabla 4.4** Cuantificación elemental de la película de ITO crecida por centrifugación.

Elemento	No. Atómico	Masa %	At. (%)
O	8	23.21	38.774
Al	13	0.968	0.959
Si	14	43.193	41.097
Ca	20	5.804	3.870
In	49	15.313	3.564
Sn	50	1.613	0.363
Mg	12	2.016	2.217
Na	11	7.877	9.156

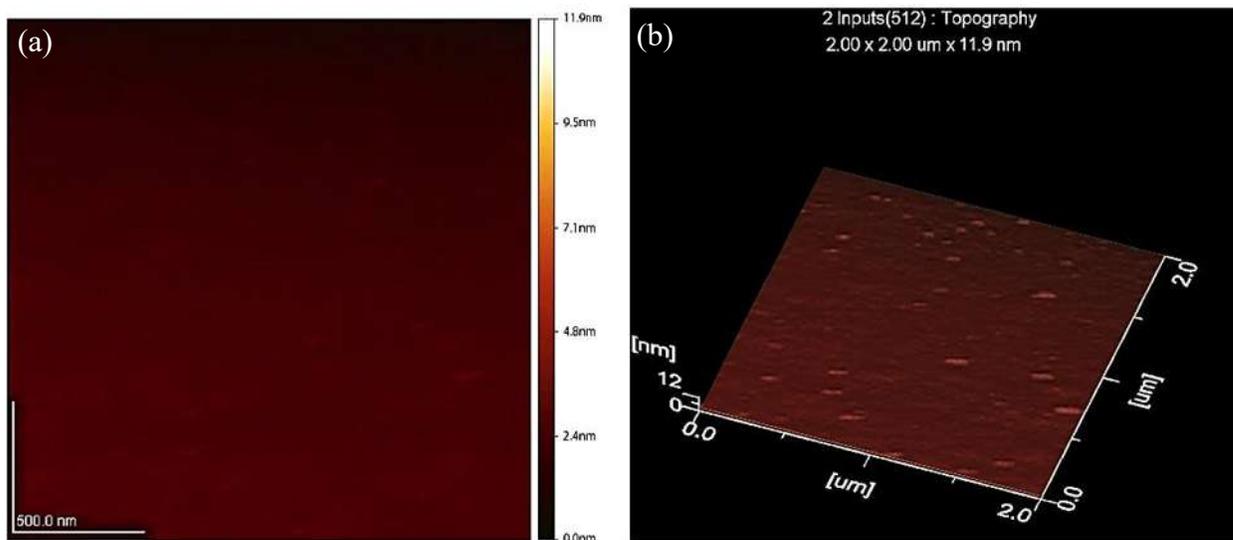
En las Figuras 4.13(a) y (b) se presentan las micrografías de la sección transversal de una película de ITO crecida por deposición electroforética y sinterizada a 500 °C, se observa una perfecta adhesión al sustrato sin discontinuidades tanto en la interfaz como en la superficie, así como un espesor uniforme. Esto pudo ser observado y corroborado por el escaneo lineal mostrado en la Figura 4.11c, en donde se observa las señales características de las energías permitidas  $L_{\alpha}$  para el indio y el estaño.



**Figura 4.13** Micrografía de la sección transversal de una película de ITO crecida por deposición electroforética a (a) 10000 y (b) 15000x. Análisis lineal de la sección transversal (c) y micrografía SEM de la zona de barrido (d).

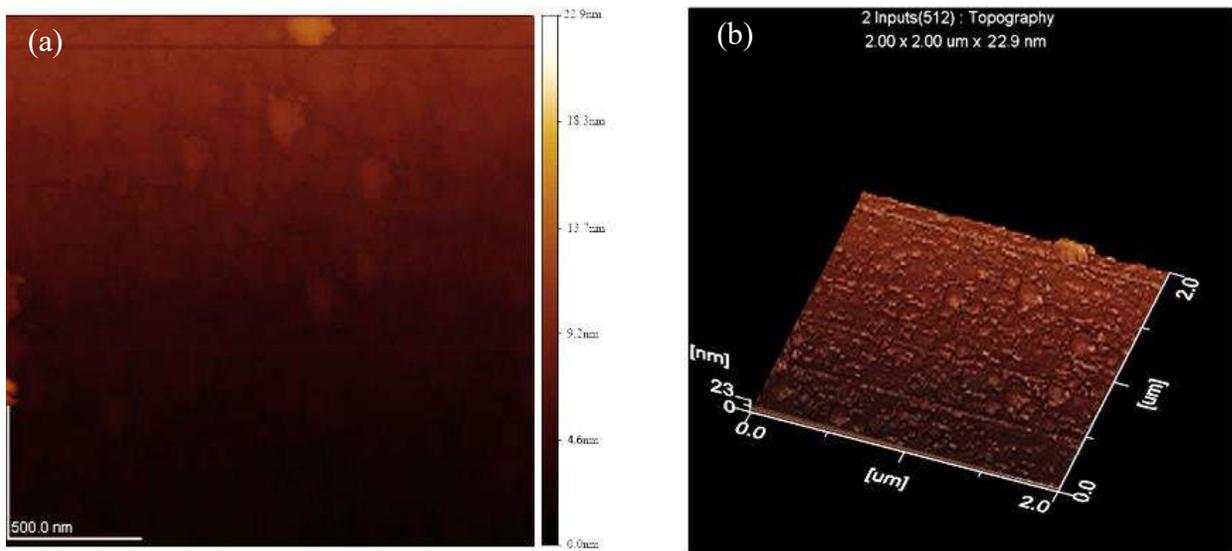
#### 4.2.2 Microscopía de fuerza atómica

Se estudio la topografía de las películas mediante microscopía de fuerza atómica la cual revela la superficie de las películas de ITO. En la Figura 4.14 se presenta las imágenes 2D y 3D de una película de ITO crecida por centrifugación sinterizada a 500 °C en atmósfera de aire. El área de estudio fue de 4  $\mu\text{m}^2$  y muestra una rugosidad promedio  $\sim 8.51$  nm. Se observa una topografía uniforme en la muestra con cambios de elevación mínimos respecto a la superficie. Se observan agregados ligeramente alargados distribuidos a lo largo de la superficie. No se observan grietas o discontinuidades en el área proyectada. Es importante mencionar que todas las películas presentan una alta homogeneidad en su superficie característico de la técnica de depósito.



**Figura 4.14** Imagen 2D (a) y 3D (b) obtenidas por AFM de una película de ITO depositada por centrifugación y sinterizada a 500 °C.

Por otro lado, las películas crecidas por deposición electroforética (Figura 4.15) presentan una topografía más accidentada con un crecimiento de película mayor y una rugosidad de  $\sim 23$  nm. A pesar de esto se observa que la película creció homogéneamente, con agregados de bien distribuidos. Se observan también franjas hundidas a lo largo de la superficie, este tipo de defecto se presentó únicamente en las películas crecidas por deposición electroforética. Los agregados de mayor tamaño pueden haberse ocasionado por la agregación de partículas sobre las preexistentes en la película.

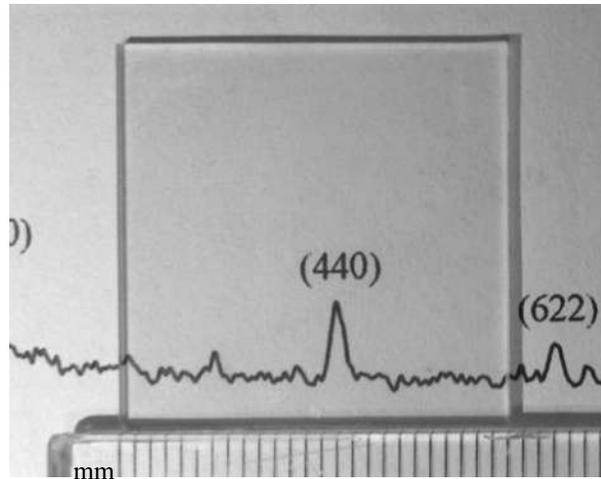


**Figura 4.15** Imagen 2D (a) y 3D (b) obtenidas por AFM de una película de ITO crecida por deposición electroforética y sinterizada a 500 °C.

Las dimensiones nanométricas de las partículas que conforman la superficie de la película son coherentes con lo observado en microscopía electrónica de barrido y con el tamaño de cristalito calculados a partir de los difractogramas de rayos-X. Este estudio es complementario a la microscopía electrónica de barrido, ya que aporta mayor información de la rugosidad de las muestras. Por lo tanto, este análisis es congruente con lo observado en barrido, una superficie libre de defectos sin cambios abruptos en la superficie, así como una rugosidad muy baja, en la escala nanométrica.

### 4.3 Caracterización óptica

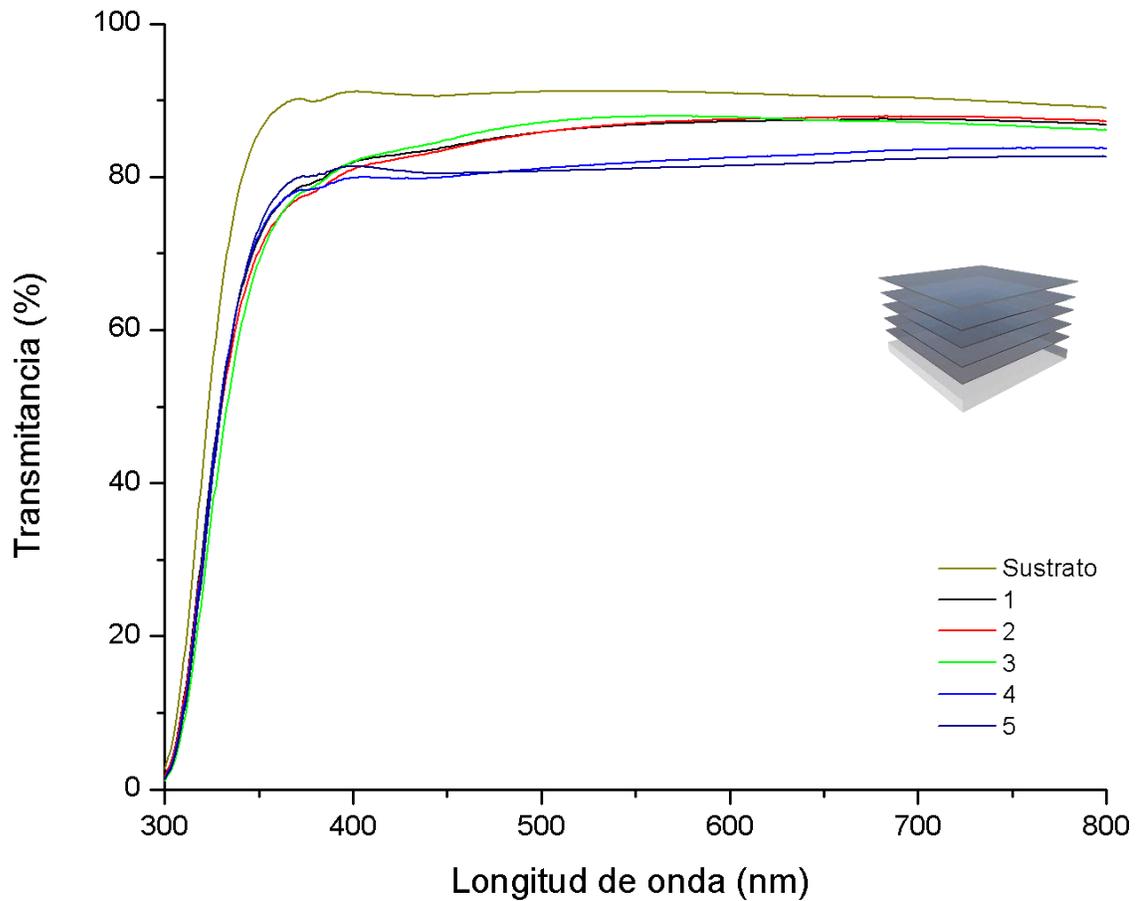
La caracterización óptica se llevó a cabo mediante los espectros de transmisión y absorción de las películas. El análisis de barrido se realizó en el rango de longitudes de onda 300-800 nm, con lo que fue posible determinar el porcentaje de transmisión óptica, absorción, reflexión y ancho de banda prohibida. La espectroscopía de las películas demostró una alta transparencia óptica en todos los especímenes con una transmisión mayor al 80 %. En la Figura 4.16 se presenta una película de ITO crecida por centrifugación de cinco recubrimientos (~ 82%), a simple inspección visual se observa una alta transparencia libre de defecto ni tonalidades.



**Figura 4.16** Macrografía de película de ITO crecida por centrifugación y sinterizada a 500 °C mostrando la transparencia de la película en el sustrato de vidrio.

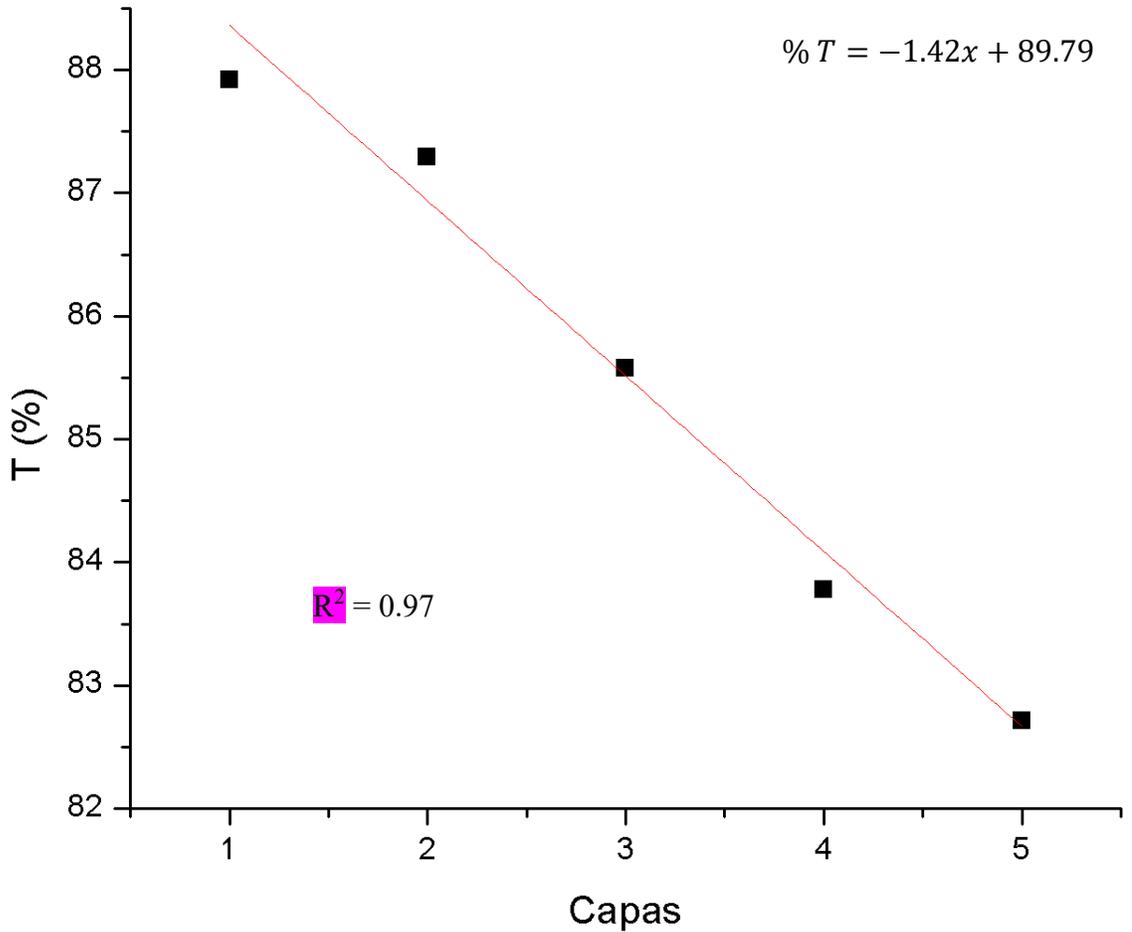
#### 4.3.1 Transmisión óptica

La Figura 4.17 presenta los espectros de transmisión para la serie de películas elaboradas por centrifugación y sinterizada a 500 °C en aire. Se aprecia una alta transparencia óptica (>85 %) sin perturbaciones a lo largo de la curva para la primera capa. Estos valores son considerados altos y corresponden a lo reportado en la literatura y corresponde al valor más alto obtenido para la serie de películas [18,19,29,31,35]. Sin embargo, se observa que a medida que se incrementa el número de capas disminuye la transmisión óptica. Inicialmente, se tiene una transmisión del sustrato del 91.23 %, el depósito de la primera capa disminuyó esta cantidad a 87.92 %, esto representa el 3.62% del total inicial. Entre la primera y segunda capa se alcanzó una transmisión del 87.59 % equivalente al 0.37 %, este fue el cambio mínimo que se registró en la caída de la transmisión entre capas, ya que a partir de la segunda capa la disminución promedio en la transmisión óptica entre capas fue del 1.9%.



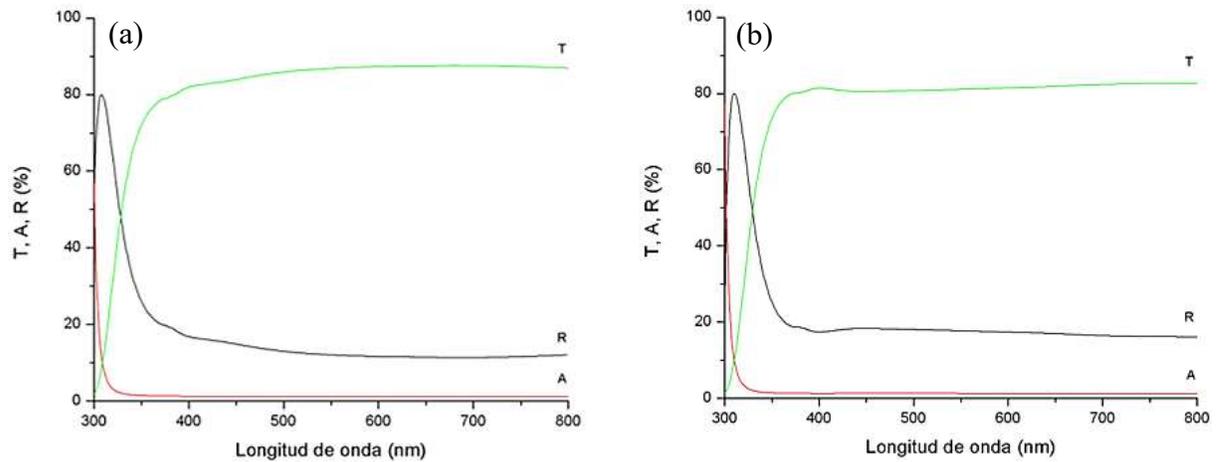
**Figura 4.17** Espectro de transmisión por espectroscopía UV-Vis de las películas de ITO obtenidas por centrifugación de 1 a 5 capas.

En general se puede observar una disminución de la transmisión a medida que se depositan más capas, así como fluctuaciones que pueden llegar a afectar las propiedades ópticas de la película [22]. Esto se observa más claramente en la Figura 4.18 en donde se presentan los valores máximos de transmisión para cada una de las películas. Mediante un ajuste lineal es posible observar la tendencia decreciente con una pendiente equivalente a  $-1.42$ . Esto quiere decir que, si continuara este comportamiento, cerca de la sexta capa se estaría en el límite de transmisión requerida para su aplicación, así para seis capas se tendría un  $81.27\%$  y para siete un  $79.84\%$ .



**Figura 4.18** Variación de la transmitancia (T) en función del número de recubrimientos para las películas de ITO depositadas por centrifugación.

Por otro lado, el origen de estas pérdidas yace en la técnica de depósito, en donde se piensa se generan defectos entre capa y capa, aumentando los eventos de dispersión. En la Figura 4.19 se presenta el espectro de transmisión, absorción y reflexión, para las películas de ITO de una (a) y cinco capas (b), en donde se aprecia claramente que el fenómeno principal de la causa en la caída de transmisión es la reflexión ya que la absorción se mantiene en un mismo nivel antes y después del crecimiento de la película (Tabla 4.5).



**Figura 4.19** Espectro de transmitancia (T), absorbancia (A) y reflectancia (R) con espectroscopía UV-Vis de una película de ITO de una (a) y cinco capas (b) depositada por centrifugación y sinterizada a 500 °C.

**Tabla 4.5** Porcentajes de transmisión, absorción y reflexión para las películas crecidas por centrifugación de 1 a 5 capas.

Capas	Transmisión (%)	Absorción (%)	Reflexión (%)
1	87.92	1.14	10.94
2	87.29	1.14	11.27
3	85.57	1.17	13.26
4	83.77	1.19	15.03
5	82.71	1.21	16.08

#### 4.3.2 Determinación de la banda prohibida ( $E_g$ )

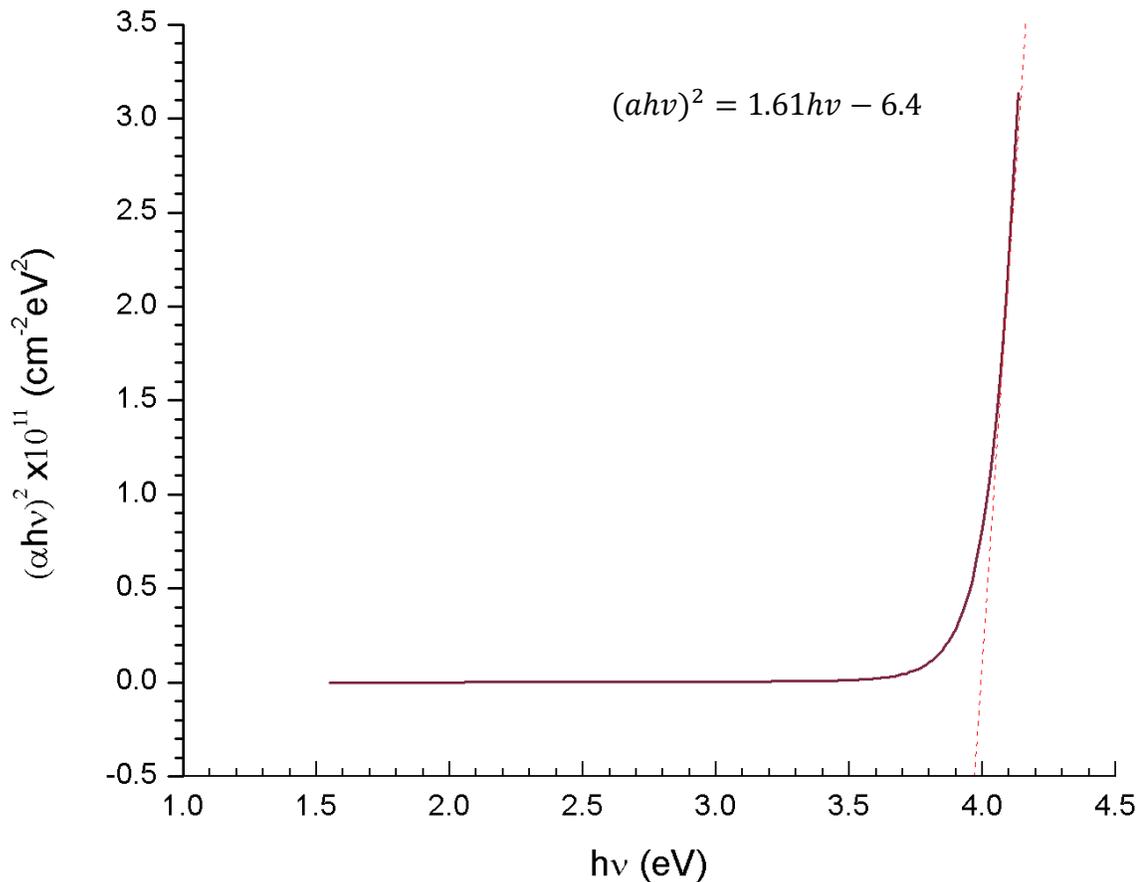
El ancho de banda prohibida se calculó en base al espectro UV-Vis de acuerdo al modelo de Tauc [61];

$$\alpha = 2.303A/t \quad (4.4)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  es la absorción y  $t$  el espesor de la película para un material con transición directa  $n=1/2$  extrapolando la parte lineal de  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  para  $(\alpha h\nu)^2 = 0$

(Figura 4.20). Se determinó que la banda prohibida para las películas es de alrededor de  $\sim 3.98$  eV el cual entra en el rango reportado en la literatura [8,62–65].

Este ancho de banda prohibido es característico de un material semiconductor altamente impurificado, lo que se relaciona con su alta transparencia óptica y su comportamiento cuasi metálico [65]. A estos materiales se les conoce como semiconductores degenerados, debido a la configuración electrónica, en donde se crean estados de energía lo suficientemente cercanos a los del huésped de manera que comienza a actuar más como un metal que como un semiconductor. A pesar de esto un semiconductor degenerado tiene aún muchos menos portadores de carga que un metal, por lo que su comportamiento es intermedio entre un semiconductor puro y un metal.



**Figura 4.20** Diagrama de Tauc para el cálculo de la banda prohibida ( $E_g$ ).

#### 4.4 Caracterización eléctrica

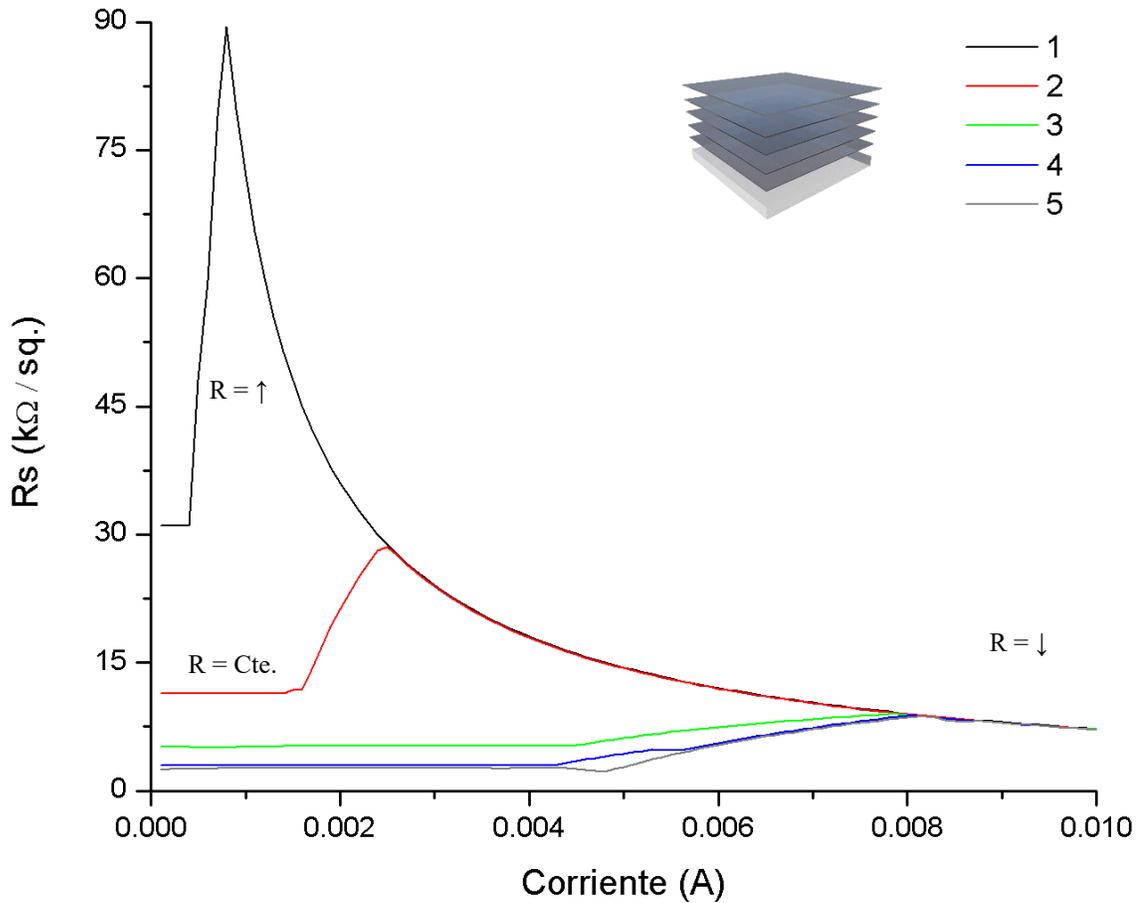
En esta sección se presentan los resultados de la caracterización eléctrica de las películas de ITO, la cual se realizó mediante el método de las cuatro puntas. El arreglo fue de manera lineal con una separación de 2 mm entre punta, con lo que fue posible analizar y estudiar el comportamiento del material y determinar la resistencia eléctrica a partir de sus gráficas de potencial contra corriente. También fue posible relacionar el cambio en el espesor con la resistencia para determinar el crecimiento óptimo de las películas. Las pruebas se realizaron con las muestras expuestas a la luz del laboratorio a temperatura ambiente.

En la Figura 4.21 se presenta la gráfica de resistencia contra corriente en donde se distinguen claramente tres regiones importantes, dando en este caso como resultado una caída en la curva de tipo asintótica a medida que crece la corriente con el tiempo. Inicialmente el material exhibe un comportamiento lineal similar a un material óhmico ( $R = \text{cte.}$ ), en esta zona la concentración de electrones es controlada por la ionización del donador.



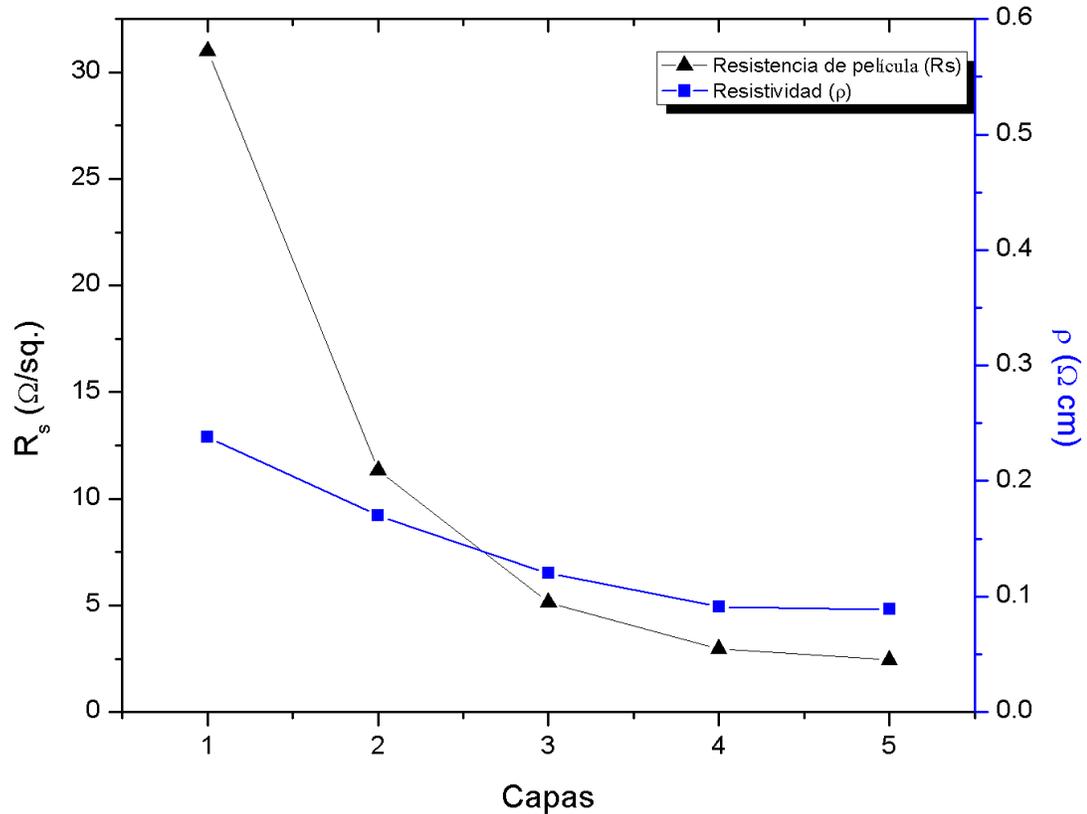
Posteriormente, se observa un incremento lineal en la resistencia, esto se piensa es debido a que, ya liberados la mayor parte de los electrones del donador, las colisiones y los eventos de dispersión se incrementan, por lo que la movilidad del electrón ( $\mu_e$ ) se ve reducida por las vibraciones en la red (modelo Einstein-Debye [66]) y los átomos ionizados (ver Figura 2.6).

Finalmente, se observa un cambio abrupto en la gráfica, en donde los electrones de los átomos del huésped tienen suficiente energía para desplazarse libremente a la banda de conducción y contribuir en avalancha al flujo eléctrico junto con los del donador, incrementando la intensidad de corriente, en esta zona los electrones del huésped exceden a los del donador ( $n_i \gg n_e$ ).



**Figura 4.21** Gráfica de resistencia contra corriente eléctrica (0 – 0.01 A) para las películas de ITO de una a cinco capas elaboradas por centrifugación y sinterizadas a 500 °C.

La Figura 4.22 muestra como la resistencia eléctrica obtenida a partir de la región Óhmica en las películas va disminuyendo de forma exponencial con el incremento en el número de capas depositadas en la película. Este comportamiento ya había sido observado y reportado por Benoy y Col. [53] en donde se encontró que alrededor de los 200 a 350 nm de espesor no existía ya un cambio significativo para la resistencia en su sistema. La caída más significativa en la resistencia se da entre la primera y segunda capa con un valor aproximado del 63 %, ya que como se observa, la curva se suaviza hasta llegar a la quinta capa.



**Figura 4.22** Gráfica de resistencia de película y resistividad contra número de capas depositadas.

En este estudio la película de menor resistencia eléctrica obtenida corresponde a la de cinco capas (Tabla 4.6), estos valores entran dentro de los obtenidos por la técnica sol-gel depositado por centrifugación [20,31] para películas de ITO elaboradas en atmósfera de aire. Korosi y Col. [20] reportan valores de resistencia de película de 220  $\text{k}\Omega/\text{sq.}$  para películas de 3 capas depositadas por centrifugación y sinterizadas a 550 °C en aire. Ellos atribuyen esta alta resistividad a la atmósfera de sinterizado, a pesar de esto sus películas exhiben valores muy altos de transmisión óptica. De acuerdo al análisis se puede predecir el comportamiento en sus propiedades si se desea seguir incrementando el espesor, lo que para este estudio no sería tan significativo como se observa en el modelo.

**Tabla 4.6** Resistencia de película ( $R_s$ ) y resistividad ( $\rho$ ) para la serie de películas elaboradas por centrifugación.

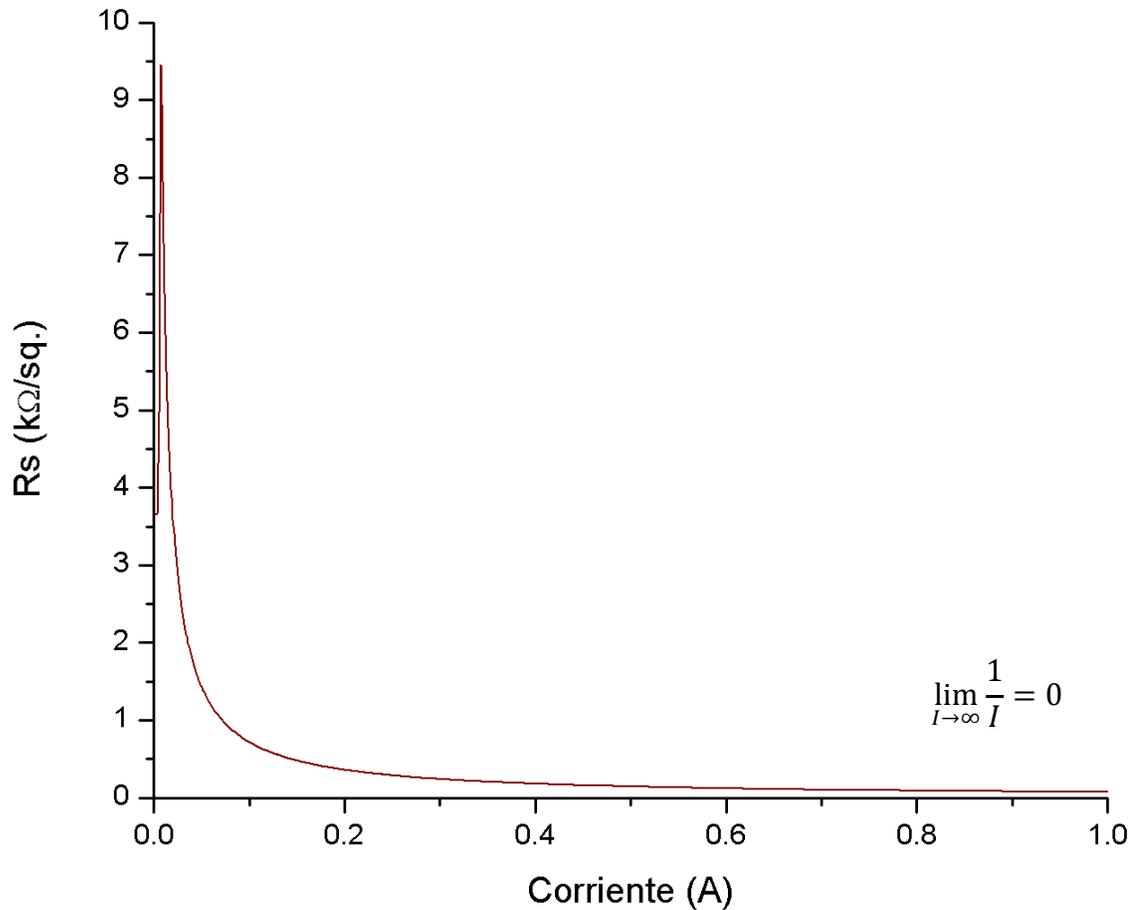
Capa	$R_s$ (k $\Omega$ /sq.)	$\rho$ ( $\Omega$ cm)
1	31	0.238
2	11.3	0.17
3	5.13	0.12
4	2.97	0.091
5	2.45	0.089

Se realizó un barrido de corriente de 0 a 1 A para estudiar el comportamiento semiconductor en las películas a altas intensidades de corriente ( $> 0.01$  A) (Figura 4.23), se puede observar como la resistencia continúa disminuyendo de forma que, para un ampere de corriente la resistencia cae a  $R_s \sim 70 \Omega/\text{sq.}$ , la película aun muestra estabilidad, sin embargo, no fue posible determinar el límite máximo de corriente ya que la fuente solo soporta un máximo de 1 A.

Por otro lado, la resistencia en un semiconductor es inversamente proporcional a la temperatura ( $R \propto 1/T$ ), por lo que esta caída en la resistencia puede continuar disminuyendo hasta llegar a la degradación de la película por efecto de Joule (Ecuación 4.6) [67];

$$Q = Vit \quad (4.6)$$

donde Q es la cantidad de calor, V el potencial eléctrico, I la intensidad de corriente y t el tiempo.



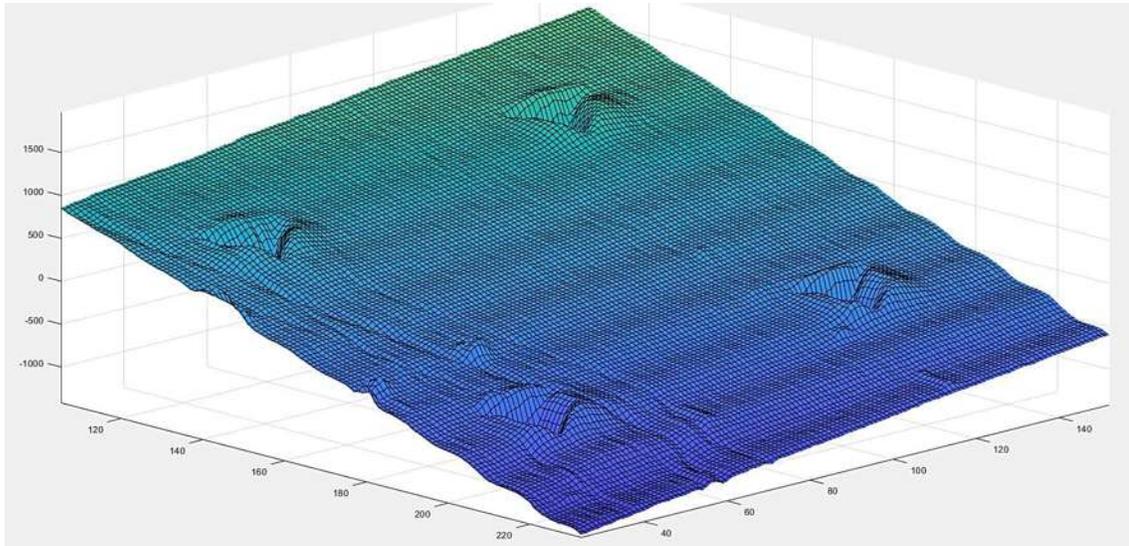
**Figura 4.23** Gráfica  $R_s$  vs  $I$  con un barrido de corriente eléctrica de 0 - 1 A.

#### 4.5 Caracterización mecánica

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas de nanoindentación realizadas a las películas de ITO depositadas sobre sustratos de vidrio. Se puede obtener información cuantitativa y cualitativa de los estudios de nanoindentación en sistemas de película delgada sin necesidad de desprender la película del sustrato, la curva carga-desplazamiento muestra la respuesta del material a la deformación bajo esfuerzo mecánico y es comúnmente utilizada para determinar el módulo de elasticidad ( $E$ ) y la dureza ( $H$ ) en la superficie de un material [68]. Por otro lado, la presencia de discontinuidades en el gráfico de respuesta  $P-h$  revela información sobre grietas, adhesión y plasticidad en la película.

A continuación, se presenta el gráfico de superficie de una película de ITO crecida por centrifugación sometida a la prueba de indentación obtenida con la información del nanoindentador

y con ayuda del programa MATLAB versión de prueba (Figura 4.24). Los valores promedio del módulo de elasticidad y dureza para las películas de ITO fueron determinados utilizando resultados experimentales obtenidos de la prueba de nanoindentación en la cual se analizaron diferentes puntos en la superficie con una separación aproximada de 5  $\mu\text{m}$  entre punto. La carga promedio aplicada para lograr la profundidad ideal para las películas crecidas por centrifugación fue de aproximadamente de 1.209 mN.

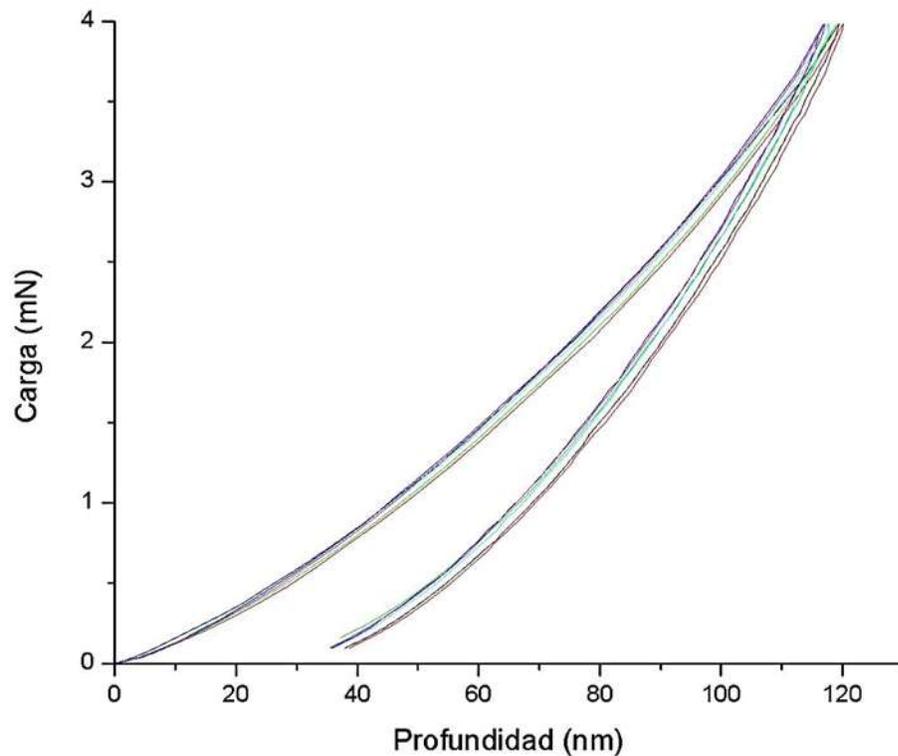


**Figura 4.24** Gráfico de superficie de una película de ITO crecida por centrifugación con huellas del indentador.

Los resultados de nanoindentación muestran que la película de ITO crecida por centrifugación con un espesor promedio de 365 nm registró una dureza promedio de  $\sim 4.85$  GPa con una desviación estándar  $\sigma = 0.01$  y un módulo de elasticidad  $\sim 76$  GPa con  $\sigma = 1.78$ , la profundidad promedio de penetración fue de 53.013 nm con  $\sigma = 0.12$ , menor al 15 % del espesor de la película, esto con la finalidad de evitar la contribución del sustrato [69,70]. Estos valores se encuentran dentro de los reportados en la literatura para películas micrónicas de ITO depositadas sobre sustrato vidrio [69,71].

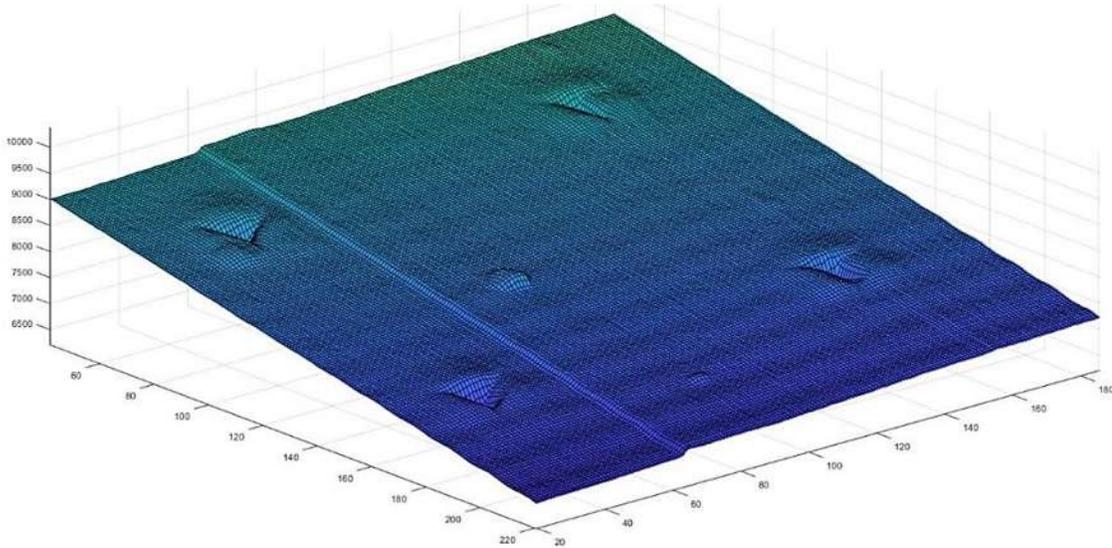
La falla mecánica de un sistema de película delgada puede conducir a características observables e identificables en una curva de desplazamiento de carga en una prueba de nanoindentación (Figura 4.25). Estudios han reportado que una curva ideal, no presenta discontinuidades, muestra un crecimiento suave a lo largo de la distancia de penetración lo cual es característico de una buena

adhesión, de lo contrario se presentarán estas irregularidades a medida que se lleva a cabo el análisis como ya ha sido reportado por Li y Col. [52] y descrito por Lu y Col. [72,73].



**Figura 4.25** Curvas carga-desplazamiento para las películas de ITO crecidas por centrifugación.

Por otro lado, el análisis para las películas crecidas por deposición electroforética se llevó a cabo de la misma manera para la muestra con mejores características optoelectrónicas obtenida mediante el diseño experimental la cual corresponde a la muestra E2 (Figura 4.26). A pesar de presentar una superficie más accidentada que las crecidas por centrifugación, las propiedades mecánicas que exhibe son muy consistentes para cada una de las mediciones elaboradas.

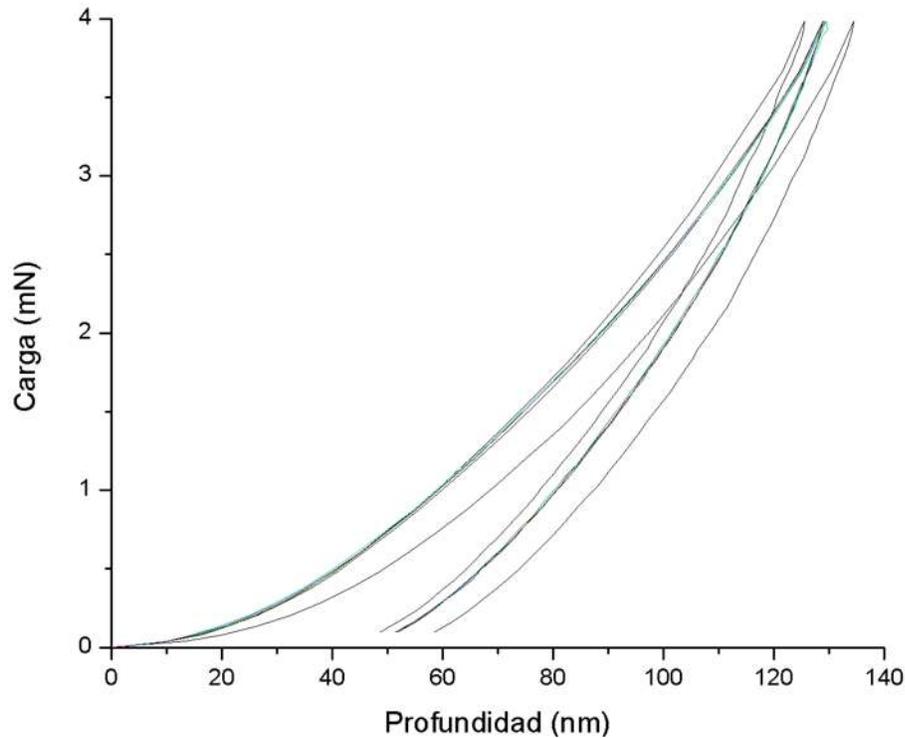


**Figura 4.26** Micrografía de la superficie de una película de ITO crecida por deposición electroforética con huellas del indentador.

La película crecida por deposición electroforética exhibe una dureza aproximadamente de  $\sim 3.4$  GPa con  $\sigma = 0.41$ , y un módulo de Young de alrededor de los  $\sim 68.4$  GPa con  $\sigma = 3.31$ . La profundidad de penetración promedio fue de  $\sim 69.3$  nm con  $\sigma = 2.73$  y una carga de 1.273 mN. Estos valores son bajos para películas de ITO depositadas sobre vidrio. Sin embargo, estas películas presentan una mayor cantidad de defectos, así como un espesor considerablemente mayor a las crecidas por centrifugación.

Zeng y Col. [69] demostraron como pueden ser afectadas las propiedades mecánicas de las películas de ITO mediante el control en la presión parcial de hidrogeno (atmósfera reductiva) durante la elaboración de las películas. El autor demuestra la posibilidad de aumentar el valor de dureza en un 100 %, mientras que el módulo de elasticidad muestra un incremento de hasta un 60 % con respecto a una atmósfera de aire.

De igual forma se hizo el análisis de las curvas de desplazamiento de carga para evaluar la adhesión, así como la continuidad en las propiedades mecánicas para la película crecida por deposición electroforética (Figura 4.27). Se observa que, a pesar de presentar curvas bien definidas, libres de discontinuidades, estas varían significativamente entre cada punto analizado en la película, esto indica una ligera una variación en sus propiedades mecánicas.



**Figura 4.27** Curvas carga-desplazamiento para las películas de ITO crecidas por deposición electroforética.

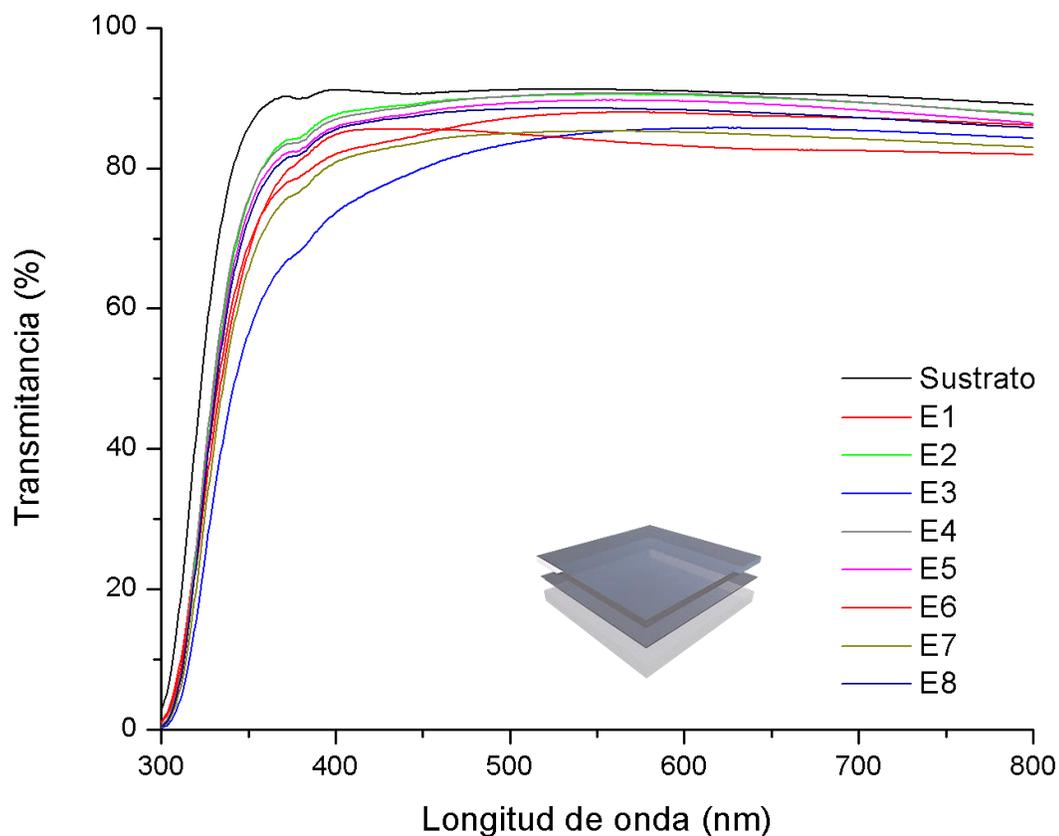
Se puede observar que las películas crecidas por deposición electroforética presentan un menor desplazamiento de material a diferencia de las crecidas por centrifugación, esto se piensa es debido a la estructura de crecimiento de la película, ya que, las películas crecidas por centrifugación están constituidas por cinco recubrimientos mientras que las crecidas por deposición presentan una estructura bicapa.

#### **4.6 Análisis del diseño experimental $2^3$ para el proceso de deposición electroforética**

Con la finalidad de estudiar los parámetros que tienen mayor impacto en el proceso electroforético se realizó un diseño experimental del proceso para optimizar el número de experimentos. Los resultados del análisis experimental muestran la magnitud de los efectos de las variables en el proceso.

#### 4.6.1 Transmisión óptica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los experimentos realizados a partir de los espectros de transmisión para el diseño experimental para el proceso de deposición electroforética (Figura 4.28). En general se observó un comportamiento similar para todas las películas, una alta transparencia óptica en el rango visible, excepto para la muestra E3, la cual presenta una caída en la transmisión alrededor de los 400 nm.

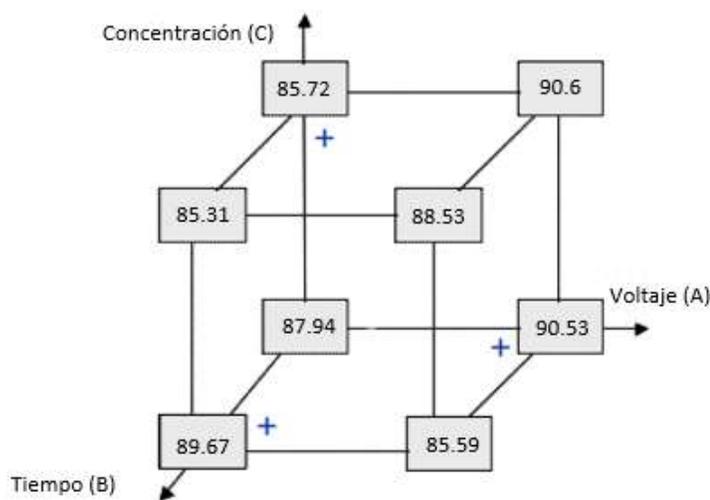


**Figura 4.28** Espectro de transmisión por espectroscopía UV-Vis de las películas de ITO elaboradas por deposición electroforética.

Como se puede observar en los espectros, las películas con mayor transmisión son las E2 y E4 con un valor arriba del 90 %. Así, la transmisión luminosa disminuyó apenas un 0.73 % al aumentar el voltaje aplicado y disminuir el tiempo de deposición. En contraste, la concentración no tuvo un impacto tan significativo para estas muestras. Los valores de transmisión más bajos

correspondieron a las muestras E6 y E7 con 85 % lo que representa más del 6 % de pérdida, estas muestras tienen en común un tiempo de depósito alto, siendo el valor más bajo para el de voltaje bajo. A pesar de haber obtenido buenos valores en la transmisión, la relación transmisión-resistencia no es aún tan buena como los resultados obtenidos por centrifugación.

En la Figura 4.29 se representan la gráfica de cubo con los valores experimentales obtenidos de los espectros, como se aprecia los mejores valores de transmisión corresponden a los experimentos elaborados con voltajes altos, en donde la concentración tiene un impacto poco significativo (< 0.1%), no obstante, el tiempo es más significativo para este sistema, ya que la variación en este caso puede ir de un 2% a un 5%.



**Figura 4.29** Porcentaje de transmisión óptica obtenidas en los experimentos del diseño factorial  $2^3$ .

**Tabla 4.7** Porcentajes de transmisión, absorción y reflexión para las películas crecidas por deposición electroforética.

<b>Muestra</b>	<b>Transmisión (%)</b>	<b>Absorción (%)</b>	<b>Reflexión (%)</b>
<b>E1</b>	87.94	1.14	10.92
<b>E2</b>	90.53	1.1	8.36
<b>E3</b>	85.72	1.17	13.11
<b>E4</b>	90.6	1.1	8.23
<b>E5</b>	89.67	1.11	9.2
<b>E6</b>	85.59	1.17	13.24
<b>E7</b>	85.31	1.17	13.51
<b>E8</b>	88.53	1.13	10.33

La Figura 4.30 presenta el diagrama de Pareto de la magnitud de los efectos para la transmitancia, el cual permite analizar y asignar un orden de prioridades representado los valores calculados en una gráfica de barras para visualizar el efecto de cada variable individual y sus combinaciones e identificar qué factores críticos influyen más en las variables de salida. Los valores positivos indican que tal efecto se favorece con variables de entrada en niveles altos (+1) y los valores negativos indican que tal efecto se favorece con variables de entrada en niveles bajos (-1). Para el cálculo de los efectos se emplea la siguiente ecuación de acuerdo al modelo de Montgomery [50]:

$$A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-} \quad (4.7)$$

Donde A es la magnitud del efecto de la variable de entrada,  $\bar{y}_{A+}$  es el promedio de los niveles altos (+1) y  $\bar{y}_{A-}$  es el promedio de los niveles bajos (-1). De manera similar el calculó la magnitud para las variables B y C para este diseño experimental (Ecuaciones 4.8 y 4.9).

$$B = \bar{y}_{B+} - \bar{y}_{B-} \quad (4.8)$$

$$C = \bar{y}_{C+} - \bar{y}_{C-} \quad (4.9)$$

Los efectos de interacción entre dos factores pueden ser determinados fácilmente mediante las expresiones:

$$AB = \frac{1}{4}[abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)] \quad (4.10)$$

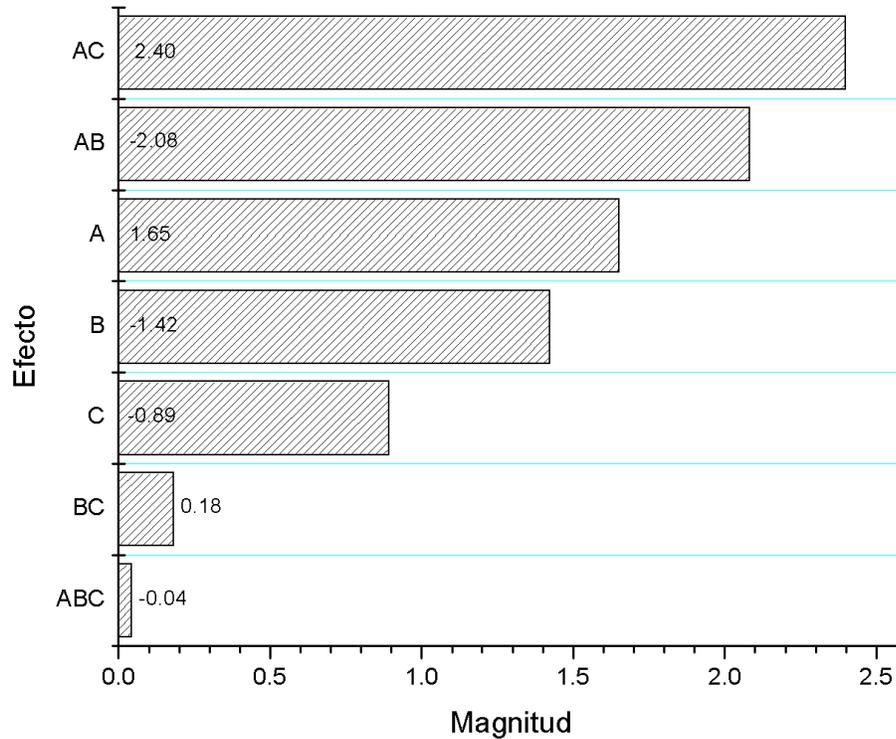
$$AC = \frac{1}{4}[(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] \quad (4.11)$$

$$BC = \frac{1}{4}[(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] \quad (4.12)$$

Finalmente, la interacción ABC se define como la diferencia promedio entre la interacción AB para los dos diferentes niveles de C, entonces:

$$ABC = \frac{1}{4}[abc - bc - ac + c - ab + b + a + (1)] \quad (4.13)$$

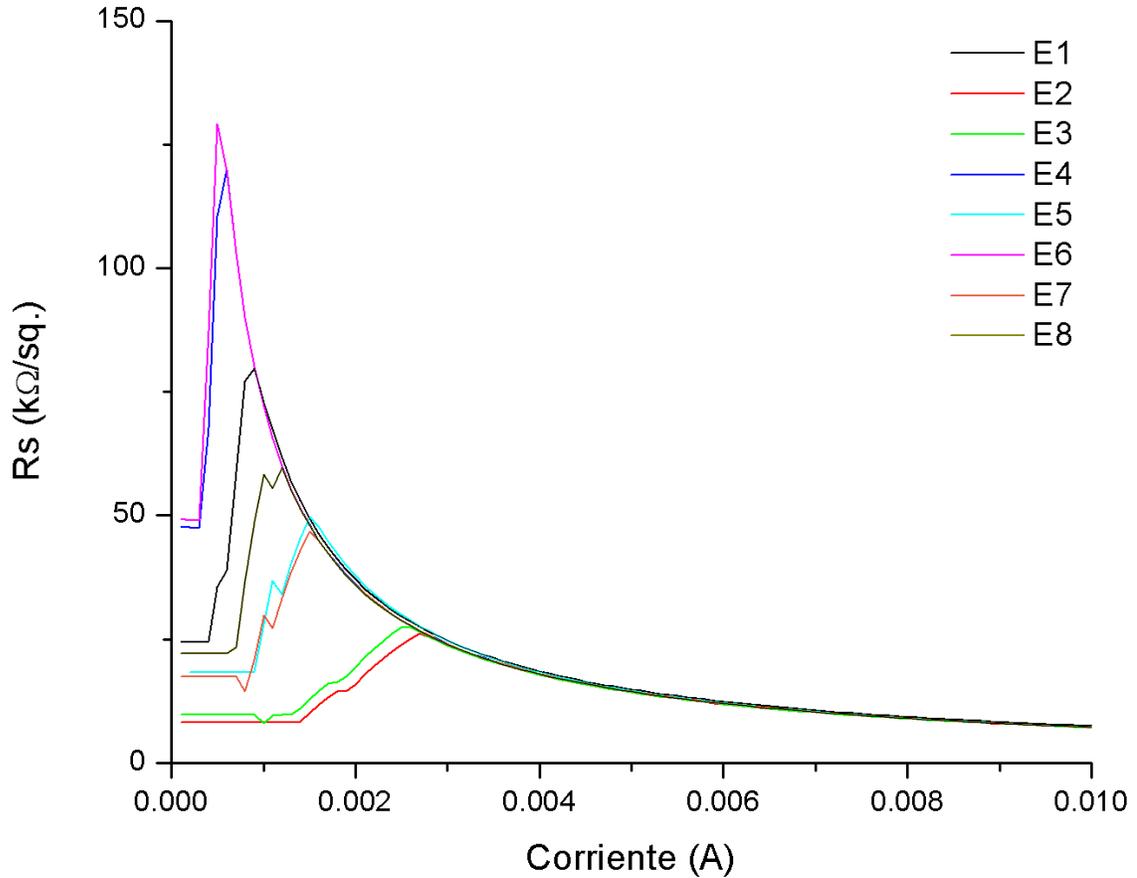
El efecto individual que mayor impacto tiene durante el proceso es el potencial de deposición, el cual tiene mayor efecto en niveles altos, este es apenas 1.6 veces la magnitud del tiempo y 1.85 veces la de la concentración, por lo que no existe mucha diferencia entre estos parámetros individualmente. Por otro lado, para los efectos combinados, el potencial de deposición-concentración y potencial de deposición-tiempo parecen ser más determinantes que los efectos combinados del tiempo-concentración. Y, finalmente se observa que el efecto de estas tres variables combinadas no es significativo para el estudio.



**Figura 4.30** Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la transmitancia de las películas crecidas por deposición electroforética.

#### 4.6.2 Resistencia eléctrica

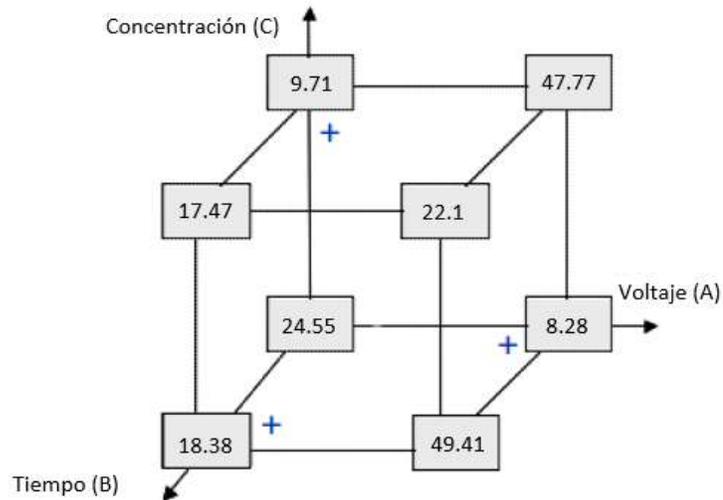
A continuación, se presentan las gráficas de resistencia contra intensidad de corriente eléctrica para la serie de películas elaboradas por deposición electroforética (Figura 4.31). Se puede observar de la gráfica que las muestras con las mejores propiedades son la E2 y E3, registrando una caída en la resistencia del 74% con respecto a la inicial ( $\sim 30.9 \text{ k}\Omega$ ), estas muestras tienen en común el tiempo de deposición. Por otro lado, se observa que para las muestras E1, E4 y E6 se tiene un aumento en la resistencia, lo que indica que el depósito no se logró de manera adecuada a pesar de tener buenos valores de transmisión, además es importante mencionar que para este sistema cada tratamiento térmico sin control de atmósfera puede desfavorecer las propiedades electrónicas.



**Figura 4.31** Gráfica de resistencia contra corriente para las películas de ITO elaboradas por deposición electroforética y sinterizadas a 500 °C.

En la Figura 4.32 se muestra la resistencia eléctrica representada en la gráfica de cubo para el diseño experimental. Como se puede observar, los valores más bajos fueron obtenidos al utilizar tiempos de depósito cortos; el voltaje tiene un impacto muy grande para la muestra de menor resistencia si se lleva a cabo a concentraciones bajas, caso contrario si se eleva la concentración, esta se ve favorecida por un potencial bajo. Esto es congruente debido a la fuerza eléctrica que

experimentarán las partículas en el sol, mayor concentración los eventos de dispersión (movimiento browniano) incrementarán, lo que generará más desorden en el depósito.



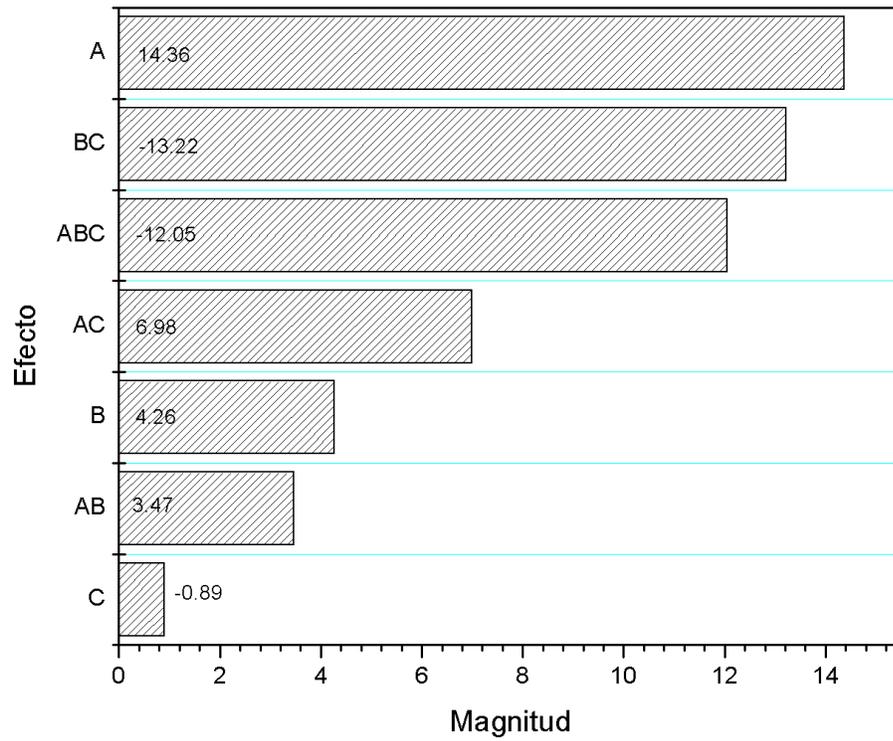
**Figura 4.32** Valores de resistencia eléctrica (kΩ/sq.) obtenidos en los experimentos del diseño factorial 2<sup>3</sup>.

De este estudio se determinó que la película con mejores características corresponde a la E2 por lo que los valores óptimos para el crecimiento de la película de ITO por deposición electroforética para este sistema corresponden a 5V – 15 min – 0.1 M, valores altos de voltaje, tiempos de depósito cortos y una baja concentración en la solución. Sin embargo, también se pueden obtener buenos resultados si se aumenta la concentración y se disminuye el potencial, por lo que se puede concluir que para estas muestras el potencial y la concentración se comportan de manera recíproca.

**Tabla 4.8** Resistencia de película ( $R_s$ ) y resistividad ( $\rho$ ) para la serie de películas elaboradas por deposición electroforética.

<b>Muestra</b>	<b><math>R_s</math> (k<math>\Omega</math>/sq.)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\Omega</math>·cm)</b>
<b>E1</b>	24.56	1.01
<b>E2</b>	8.28	0.38
<b>E3</b>	9.71	0.43
<b>E4</b>	47.77	2.01
<b>E5</b>	18.38	0.84
<b>E6</b>	49.41	2.75
<b>E7</b>	17.47	0.86
<b>E8</b>	22.1	1.16

La Figura 4.33 presenta la gráfica de barras de la magnitud de los efectos para la resistencia. En este caso se observa que el potencial de deposición presenta una magnitud mucho mayor a los efectos individuales de tiempo (3.37 veces mayor) y concentración (16.13 veces mayor), por lo que es el efecto concluyente, seguido de la combinación de los efectos individuales restantes y finalmente la combinación de los 3 efectos. Es notable que el efecto menos significativo es la concentración, presentando la magnitud más baja de igual forma que para el análisis eléctrico. En contraste el potencial de deposición sigue siendo el parámetro determinante en el desarrollo de este diseño experimental, exhibiendo valores altos positivos.



**Figura 4.33** Diagrama de Pareto de los efectos de las variables y sus interacciones en la resistencia de hoja de las películas crecidas por deposición electroforética.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

1. Se elaboraron exitosamente películas nanoestructuradas de ITO por síntesis sol-gel a partir de sales inorgánicas. Las películas son policristalinas, presentan una estructura cúbica bixbyita característica del ITO y presentan una intensidad de difracción mayor en el plano (222) con un tamaño de grano de 25 nm para las elaboradas por centrifugación y de 18.9 nm para las crecidas por deposición.
2. Todas las películas presentan una alta homogeneidad en la superficie y una baja rugosidad en un rango de 8 ~ 25 nm. Sin embargo, las películas elaboradas por centrifugación presentan una superficie con características superiores a las elaboradas por deposición electroforética.
3. El espesor promedio para las películas elaboradas por centrifugación de hasta cinco recubrimientos fue de 364.9 nm, éste aumenta linealmente conforme aumenta el número de capas con un promedio de 75.1 nm por depósito. Por otro lado, las películas crecidas por deposición electroforética exhiben un espesor promedio de 471 nm.
4. Las películas elaboradas exhiben una alta transparencia (>80 %) en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 700 nm, por lo que pueden ser utilizadas como ventana óptica. Presentan un espectro de transmisión suave en todo el rango visible, un borde de absorción abrupto en el intervalo 300-400 nm (región UV) característico de una banda de energía prohibida directa.
5. La menor resistividad que se obtuvo para la serie de películas elaboradas por centrifugación fue de  $\rho = 8.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  y corresponde a la película de cinco capas. Se observó además que esta disminuía de forma exponencial a medida que se incrementaba el número de capas.
6. Se encontraron las mejores condiciones para el crecimiento de las películas por deposición electroforética fueron para la muestra E2 (5V-15min-0.1M) cuyo valor de resistividad fue  $\rho = 3.8 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ . A pesar de no mejorar significativamente su resistividad, la densidad

electrónica es mayor debido al incremento de espesor por lo que pueden ser utilizadas en aplicaciones resistivas.

7. El análisis mecánico indica una homogeneidad en sus propiedades en diferentes puntos de las películas exhibiendo una dureza de  $\sim 5$  GPa y un módulo de elasticidad de  $\sim 80$  GPa para las crecidas por centrifugación y de  $\sim 4$  GPa y  $\sim 70$  GPa. Se obtuvieron curvas de indentación bien definidas para ambos, sistemas lo cual es característico de una buena adhesión al sustrato.
8. El diseño experimental factorial permitió encontrar y analizar el efecto de las variables y sus combinaciones en las propiedades optoelectrónicas de las películas crecidas por deposición electroforética, lo que permitió optimizar y obtener los mejores resultados para el sistema estudiado, además se determinó que la variable individual más significativa para el proceso es el potencial de deposición para ambas variables de salida.
9. En resumen, a pesar de que ambas técnicas presentan ventajas y desventajas, de acuerdo al estudio realizado, es posible elaborar películas de ITO de muy buena calidad, libre de defectos importantes como grietas o delaminación, con una alta transmisión óptica y una buena conductividad eléctrica. Sin embargo, aún son necesarios estudios para mejorar sus propiedades ya que en la literatura no existen estudios similares a lo propuesto en este trabajo.

## CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

1. Las películas de ITO obtenidas en este trabajo pueden ser utilizadas como ventana óptica y como electrodo transparente para ciertas aplicaciones en ventanas inteligentes, sin embargo, para ser utilizadas en celdas solares DSSC requieren resistividades del orden  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  por lo que se debe realizar un estudio complementario para mejorar esta propiedad.
2. Estudio de las propiedades optoelectrónicas con diferentes tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en atmósfera reductiva, inerte y vacío.
3. Estudio de estabilidad química de las películas de ITO en diferentes medios, entre otros.

## REFERENCIAS

- [1] Runnerstrom E L, Llordés A, Lounis S D, Milliron D J. *Nanostructured electrochromic smart windows: Traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals*. **Chemical Communications**. 50(73), 10555–10572, 2014.
- [2] Chavan S, Foulkes T, Gurumukhi Y, Boyina K, Rabbi K F, Miljkovic N. *Pulse interfacial defrosting*. **Applied Physics Letters**. 115(7), 071601, 2019.
- [3] Piccolo A, Simone F. *Performance requirements for electrochromic smart window*. **Journal of Building Engineering**. 3, 94–103, 2015.
- [4] Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. *Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review*. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. 94(2), 87–105, 2010.
- [5] Granqvist C G. *Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices*. **Thin Solid Films**. 564, 1–38, 2014.
- [6] Oleksandr M, De la Hidalga-Wade F J. *Comparison of tin-doped indium oxide films fabricated by spray pyrolysis and magnetron sputtering*. **Crystal Research & Technology**. 521(7), 516–521, 2015.
- [7] Atabaev I G, Hajiev M U, Pak V A. *Growth of ITO films by modified chemical vapor deposition method*. **International Journal of Thin Films Science and Technology**. 16(1), 13–16, 2016.
- [8] Bierwagen O. *Indium oxide - A transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications*. **Semiconductor Science and Technology**. 30(2), 24001, 2015.
- [9] Asikainen T, Ritala M, Leskelä M. *ALE deposition of indium tin oxide thin films*. **Vacuum**. 46(8–10), 887, 1995.
- [10] Martin P J, Netterfield R P. *Properties of indium tin oxide films prepared by ion-assisted deposition*. **Thin Solid Films**. 137(1986), 207–214, 2006.
- [11] Krane K. *Modern Physics*, Third Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2012.

- [12] William D, Callister J. *Introducción a La Ciencia e Ingeniería de Los Materiales*, 1995.
- [13] Legnani C, Lima S, Oliveira H, Quirino W, Machado R. *Indium tin oxide films prepared via wet chemical route*. **Thin Solid Films**. 516(2–4), 193–197, 2007.
- [14] Fraas L, Partain L. *Solar Cells and Their Applications*, Second Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [15] Bel R, Ban T, Ohya Y, Takahashi Y. *Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties*. **Journal of Applied Physics**. 83(5), 2631–2645, 1998.
- [16] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, Vol. 1, 2005.
- [17] Mirzaee M, Dolati A. *Effects of tin valence on microstructure, optical, and electrical properties of ITO thin films prepared by sol–gel method*. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 75(3), 582–592, 2015.
- [18] Ohno S, Kawaguchi Y, Miyamura A, Sato Y, Song P K, Yoshikawa M. *High rate deposition of tin-doped indium oxide films by reactive magnetron sputtering with unipolar pulsing and plasma emission feedback systems*. **Science and Technology of Advanced Materials**. 7(1), 56–61, 2006.
- [19] Ramanan S R. *Dip coated ITO thin-films through sol-gel process using metal salts*. **Thin Solid Films**. 389(1–2), 207–212, 2001.
- [20] Korösi L, Scarpellini A, Petrik P, Papp S, Dékány I. *Sol-gel synthesis of nanostructured indium tin oxide with controlled morphology and porosity*. **Applied Surface Science**. 320, 725–731, 2014.
- [21] Contreras M E, Espitia C I. *Functional ceramic films by cathodic electrodeposition method*. **Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition**. 661(2), 2008.
- [22] Sunde T O L, Garskaite E, Otter B, Fossheim H E, Sæterli R, Holmestad R. *Transparent and conducting ITO thin films by spin coating of an aqueous precursor solution*. **Journal of Materials Chemistry**. 22(31), 15740, 2012.
- [23] Nadaud N, Lequeux N, Nanot M, Jovenstitut J, Roisnel T. *Structural Studies of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) and  $In_4Sn_3O_{12}$* . **Journal of Solid State Chemistry**. 135(135), 140–148,

1998.

- [24] Fan J, Goodenough J. *X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films*. **Journal of Applied Physics**. 48(3524), 3524–3531, 1977.
- [25] Falk G. *Sintering of transparent conductive oxides: from oxide ceramic powders to advanced optoelectronic materials*. **Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**. 587–610, 2009.
- [26] Mryasov O N, Freeman A J. *Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior*. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**. 64(23), 2331111–2331113, 2001.
- [27] H. Enoki, J. Echigoya H S. *The intermediate compound in the  $In_2O_3$ - $SnO_2$  system*. **Journal of Materials Science**. 26, 4110–4115, 1971.
- [28] Kemmler J, Pokhrel S, Mädler L, Barsan N, Weimar U. *Metastable  $In_4Sn_3O_{12}$  in sensor application*. **Chemical Physics Letters**. 5(2), 6–9, 2014.
- [29] Limmer S J, Cruz S V., Cao G Z. *Films and nanorods of transparent conducting oxide ITO by a citric acid sol route*. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**. 79(3), 421–424, 2004.
- [30] Maruyama T, Fukui K. *Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition*. **Journal of Applied Physics**. 70(7), 3848–3851, 1991.
- [31] Li Z H, Ren D Y. *Preparation of ITO transparent conductive film by sol-gel method*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**. 16(6), 1358–1361, 2006.
- [32] Savarimuthu E, Sankarasubramanian N, Subramanian B, Jayachandran M, Sanjeeviraja C, Ramamurthy S. *Preparation and characterisation of nanostructured tin oxide ( $SnO_2$ ) films by sol-gel spin coating technique*. **Surface Engineering**. 22(4), 268–276, 2006.
- [33] Natsume Y, Sakata H. *Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating*. **Thin Solid Films**. 372(1), 30–36, 2000.

- [34] Chung W Y, Sakai G, Shimanoe K, Miura N, Lee D D, Yamazoe N. *Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties*. **Sensors and Actuators, B: Chemical**. 46(2–3), 139–145, 1998.
- [35] Yamamoto O, Sasamoto T, Inagaki M. *Indium tin oxide thin films prepared by thermal decomposition of ethylene glycol solution*. **Journal of Materials Research**. 7(09), 2488–2491, 1992.
- [36] Tyona M. *A theoretical study on spin coating technique*. **Advances in materials Research**. 2(4), 195–208, 2014.
- [37] Schubert D W, Dunkel T. *Spin coating from a molecular point of view: Its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*. **Materials Research Innovations**. 7(5), 314–321, 2003.
- [38] Kim H, Horwitz J S, Kushto G, Piqué A, Kafafi Z H, Gilmore C M et al. *Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films*. **Journal of Applied Physics**. 88(10), 6021–6025, 2000.
- [39] Bhagwat A D, Sawant S S, Ankamwar B G, Mahajan C M. *Synthesis of nanostructured tin oxide (SnO<sub>2</sub>) powders and thin films by sol-gel method*. **Journal of Nano- and Electronic Physics**. 7(4), 7–10, 2015.
- [40] Kim S S, Choi S Y, Park C G, Jin H W. *Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts*. **Thin Solid Films**. 347(1–2), 155–160, 1999.
- [41] Dong L, Zhu G S, Xu H R, Jiang X P, Zhang X Y, Zhao Y Y et al. *Preparation of indium tin oxide (ITO) thin film with (400) preferred orientation by sol–gel spin coating method*. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. 1(6), 6, 2019.
- [42] Corni I, Ryan M P, Boccaccini A R. *Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology*. **Journal of the European Ceramic Society**. 28(7), 1353–1367, 2008.
- [43] Cao G. *Growth of oxide nanorod arrays through sol electrophoretic deposition*. **Journal of Physical Chemistry B**. 108(52), 19921–19931, 2004.
- [44] Cao G. *Nanostructures & Nanomaterials Synthesis, Properties & Applications*, Vol. 66,

Imperial College Press, 2004.

- [45] Kreethawate L, Larпкиattaworn S, Jiemsirilers S, Besra L, Uchikoshi T. *Application of electrophoretic deposition for inner surface coating of porous ceramic tubes*. **Surface and Coatings Technology**. 205(7), 1922–1928, 2010.
- [46] Ferrari B, Moreno R. *The conductivity of aqueous  $Al_2O_3$  slips for electrophoretic deposition*. **Materials Letters**. 28(4–6), 353–355, 1996.
- [47] Ji C, Lan W, Xiao P. *Fabrication of Ytria-stabilized zirconia coatings using electrophoretic deposition: Packing mechanism during deposition*. **Journal of the American Ceramic Society**. 91(4), 1102–1109, 2008.
- [48] Yasrebi N, Bagheri B, Yazdanfar P, Rashidian B. *Deposition of Indium-Tin-Oxide (ITO) Nanoparticles using a Sol-Electrophoretic Technique*. **I.R. Iran**. (March), 12–14, 2012.
- [49] Ahmed N M, Sabah F A, Abdulgafour H I, Alsadig A, Sulieman A, Alkhoaryef M. *The effect of post annealing temperature on grain size of indium-tin-oxide for optical and electrical properties improvement*. **Results in Physics**. 13, 102159, 2019.
- [50] Montgomery D C, Runger G C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*, 2003.
- [51] Marezio M. *Refinement of the crystal structure of  $In_2O_3$  at two wavelengths*. **Acta Crystallographica**. 20(6), 723–728, 1966.
- [52] Li C C, Liu Z H, Pan C T, Tseng J K, Huang H L, Mao S W. *Study of thin film adhesion properties of multilayer flexible electronics composites*. **2012 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS 2012**. 2, 725–728, 2012.
- [53] Benoy M D. *Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by activated reactive evaporation*. **Brazilian Journal of Physics**. 39(4), 629–632, 2009.
- [54] Choi D, Hong S J, Son Y. *Characteristics of indium tin oxide (ITO) nanoparticles recovered by lift-off method from TFT-LCD panel scraps*. **Materials**. 7(12), 7662–7669, 2014.
- [55] Wang H-W, Ting C-F, Hung M-K, Chiou C-H, Liu Y-L, Liu Z. *Dye-sensitized solar cells*

- based on indium-tin oxide nanowires coated with titania layers. 2008 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices.* 213–216, 2008.
- [56] Ryou H, Drazin J W, Wahl K J, Qadri S B, Gorzkowski E P, Feigelson B N et al. *Below the Hall-Petch limit in nanocrystalline ceramics.* **ACS Nano.** 12(4), 3083–3094, 2018.
- [57] Xu J, Yang Z, Zhang X, Wang H, Xu H. *Grain size control in ITO targets and its effect on electrical and optical properties of deposited ITO films.* **Journal of Materials Science: Materials in Electronics.** 25(2), 710–716, 2014.
- [58] Lee J H, Kim Y H, Ahn S J, Ha T H, Kim H S. *Grain-size effect on the electrical properties of nanocrystalline indium tin oxide thin films.* **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology.** 199, 37–41, 2015.
- [59] Yunker P J, Still T, Lohr M A, Yodh A G. *Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions.* **Nature.** 476(7360), 308–311, 2011.
- [60] Belousov I, Grib A, Kuznetsov G. *The influence of surface defects on the pinhole formation in silicide thin film.* **Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.** 29–34, 2006.
- [61] Tumuluri A, Lakshun Naidu K, James Raju K C. *Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO<sub>3</sub> thin films.* **International Journal of ChemTech Research.** 6(6), 3353–3356, 2014.
- [62] Gupta L, Mansingh A, Srivastava P K. *Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films.* **Thin Solid Films.** 176(1), 33–44, 1989.
- [63] Lapinski M, Domaradzki J, Prociow E L, Sieradzka K, Gomicka B. *Electrical and optical characterization of ITO thin films.* **2009 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems."** 2(2), 52–55, 2009.
- [64] Prepelita P, Filipescu M, Stavarache I, Garoi F, Craciun D. *Transparent thin films of indium tin oxide: Morphology–optical investigations, inter dependence analyzes.* **Applied Surface Science.** 424, 368–373, 2017.
- [65] Yu H Y, Feng X D, Grozea D, Lu Z H, Sodhi R N S, Hor A M. *Surface electronic structure*

- of plasma-treated indium tin oxides. Applied Physics Letters.* 78(17), 2595–2597, 2001.
- [66] Cardona M. *Albert Einstein as the father of solid state physics. Max-Planck-Institute.* 2(10), 1–26, 2005.
- [67] Urakawa S, Tomai S, Ueoka Y, Yamazaki H, Kasami M, Yano K. *Thermal analysis of amorphous oxide thin-film transistor degraded by combination of joule heating and hot carrier effect. Applied Physics Letters.* 102(5), 2013.
- [68] Oliver G M, Pharr W C. *Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation. MRS Bulletin.* 17((7)), 28–33, 1992.
- [69] Zeng K, Zhu F, Hu J, Shen L, Zhang K, Gong H. *Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films. Thin Solid Films.* 443(1–2), 60–65, 2003.
- [70] Pradeepkumar M, Sibin K P, Swain N, Sridhara N, Dey A. *Nanoindentation response of ITO film. Ceramics International.* 41(6), 8223–8229, 2015.
- [71] Li T C, Chang R C. *Improving the performance of ITO thin films by coating PEDOT:PSS. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology.* 1(4), 329–334, 2014.
- [72] Fischer-Cripps A C. *Nanoindentation Tetsting. Nanoindentation.* 21–38, 2011.
- [73] Lu M, Xie H, Huang H, Zou J, He Y. *Indentation-induced delamination of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride film on gallium arsenide substrate. Journal of Materials Research.* 28(8), 1047–1055, 2013.