



Universidad Tecnológica de la Mixteca

“CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE COBRE-CROMO
DOPADO CON CALCIO EN FUNCIÓN DE TEMPERATURA, RAZÓN DE
MOLARIDAD Y PORCENTAJE DE DOPANTE”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO INDUSTRIAL

PRESENTA:

GILBERTO OROPEZA ROSARIO

DIRECTOR:

DR. RAFAEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ

CO-DIRECTOR:

DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS

Huajuapán de León, Oaxaca, Mayo 2014

Dedicatoria.

A todas aquellas personas que trabajaron arduamente conmigo, que siempre creyeron en mí para desarrollar este proyecto.

A mis padres, con mucho cariño que me dieron la vida y han estado conmigo en todo momento. Gracias por todo papá y mamá por darme una carrera profesional para mi futuro y por creer en mí, aunque hemos pasado momentos difíciles siempre han estado apoyándome y brindándome todo su amor.

Agradecimientos.

Mi reconocimiento y profundo agradecimiento a:

Mis padres Enrique y Galdina por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

El Dr. Rafael Martínez Martínez y al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis por su confianza, su valiosa enseñanza y calidez humana.

CONACyT por el apoyo económico recibido, con el proyecto “Síntesis y Caracterización Eléctrica, Óptica y Estructural de Óxidos Conductores Transparentes” con clave de registro CB-2009/129227, número de becario 19283.

La Universidad Tecnológica de la Mixteca por el apoyo recibido durante la realización de mis estudios de licenciatura.

Dr. Ciro Falcony Guajardo, del Depto. de Física del CINVESTAV-IPN, Unidad D.F., por la facilidad de emplear la infraestructura y observaciones al trabajo.

Quím. Marcela Guerrero, del Depto. de Física del CINVESTAV-IPN, Unidad D.F., por la caracterización de DRX.

M.C. Zacarías Rivera, del Depto. de Física del CINVESTAV-IPN, Unidad D.F., por la facilidad de las medidas de elipsometría y observaciones del trabajo.

Dr. Gilberto Alarcón, de CICATA-IPN, U. Legaría por observaciones y ayuda en la realización de las películas.

Ing. Quím. Iván Sánchez Alarcón, de CICATA-IPN, U. Legaría, por el asesoramiento y ayuda en la fabricación de las películas.

Ing. Alfonso Martínez, de CICATA-IPN, U. Legaría, por la facilidad de utilización de equipo para medir EDS y SEM.

María Guadalupe Archundia, por el apoyo técnico en la realización de las películas en el laboratorio de Física de la UTM.

Ing. Jorge Flores Juan, técnico del laboratorio de Física, por la facilidad de emplear equipo en el laboratorio en la UTM.

A la jefatura de Ingeniería Industrial por el apoyo recibido a lo largo de mi carrera profesional, en especial al M.C. Ignacio Hernández Castillo jefe de carrera, por toda la ayuda recibida.

El laboratorio de Física de la UTM, donde se tiene el equipo empleado en este proyecto, así también al laboratorio de CICATA donde se realizaron algunas muestras y se caracterizaron todas.

Mis sinodales M.C. Rodolfo Carro López, M.C. Moisés Manzano Herrera y M.C. Evaristo Isaac Velázquez Cruz, por sus valiosas observaciones a este trabajo.

Resumen.

En este trabajo se presentan resultados de las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de películas delgadas de óxido de cobre-cromo impurificadas con calcio, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. La matriz de CuCrO_2 ya ha sido estudiada previamente por algunos investigadores, pero existen escasos trabajos empleado la técnica RPU, además como impurificante se emplea el Ca acetilacetato (acac), lo cual también es nuevo para incorporar en esta matriz. Para la obtención de las películas se utilizó como material fuente acetilacetato de cobre, cromo y calcio y, como disolvente N, N-DMF a una concentración de 0,0083M. Por elipsometría se determinó el índice de refracción, mientras que por espectroscopía de ultravioleta – visible se midió la transmitancia. Difracción de rayos X arroja que las muestras tienen una estructura delafosita con grupo espacial R-3m y estructura rombohedral. Por el método de cuatro puntas se determinó la conductividad de las muestras.

Se empleó un diseño de experimentos de tres factores: temperatura de depósito ($^{\circ}\text{C}$), concentración de Ca (acac)₂ (%) y la razón Cu/Cr, con 3, 4 y 3 niveles respectivamente, para un análisis estadístico de varianza.

Los resultados muestran que las mejores muestras son las depositadas a 475 $^{\circ}\text{C}$ con un porcentaje de 4% de Ca (acac)₂ y una razón 1:1 de Cu/Cr. Con estos niveles de factor se obtiene una transmitancia promedio de 44.63% en el espectro visible y una conductividad de 15.97 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, esto considerando que un TCO debe cumplir con buena transmitancia y conductividad.

Índice General

DEDICATORIA.	A
AGRADECIMIENTOS.	B
RESUMEN.	D
ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE FIGURAS.	III
ÍNDICE DE TABLAS	VI
<u>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.</u>	<u>1</u>
1.1. ANTECEDENTES DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE Y ÓXIDO DE CROMO.2	
1.2. ANTECEDENTE DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE-CROMO IMPURIFICADAS CON MAGNESIO.	5
1.3. OBJETIVOS Y CONTRIBUCIONES DEL PRESENTE TRABAJO.	6
1.4. HIPÓTESIS.	7
<u>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.</u>	<u>8</u>
2.1. ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES.	8
2.1.1. BASES.	8
2.1.2. HISTORIA DE LOS TCO.	10
2.2. ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.	16
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	21
2.3.1. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.	21
2.3.1.1. Elipsometría.	21
2.3.1.2. Espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible (Uv-Vis).	22
2.3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	24
2.3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).	24
2.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	25
2.3.2.3. Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).	26
2.3.2.4. Perfilometría.	27
2.3.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	28
2.3.3.1. Método de cuatro puntas o de Van Der Pauw.	28
2.4. DISEÑO Y ANÁLISIS DE EXPERIMENTOS.	33
2.4.1. BASES.	33

2.4.2. ETAPAS EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	35
2.4.3. DISEÑOS FACTORIALES.	37
2.4.3.1. Diseños factoriales con dos factores.	39
2.4.3.2. Diseño factorial general.	40
CAPÍTULO 3. DETALLES EXPERIMENTALES.	41
3.1. SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.	41
3.2. MATERIALES FUENTE.	42
3.2.1. SOLUTOS.	42
3.2.2. SOLVENTE.	43
3.3. CONDICIONES DE DEPÓSITO.	44
3.4. LIMPIEZA DE SUBSTRATOS.	45
3.5. EQUIPOS EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.	45
3.5.1. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.	45
3.5.1.1. Elipsometría.	45
3.5.1.2. Espectroscopia de Ultravioleta Visible.	46
3.5.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	46
3.5.2.1. Difracción de rayos X.	46
3.5.2.2. Microscopia Electrónica de barrido	47
3.5.2.3. Espectroscopia por dispersión de energía	47
3.5.2.4. Perfilometría	47
3.5.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	48
3.5.3.1. Método de las cuatro puntas.	48
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	49
4.1. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.	49
4.1.1. ELIPSOMETRÍA.	49
4.1.2. UV – VIS.	52
4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	61
4.2.1. ESPECTROSCOPÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS).	61
4.2.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	65
4.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	68
4.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.	73
4.3.1. MÉTODO DE CUATRO PUNTAS.	73
4.4. DISEÑO Y ANÁLISIS DE EXPERIMENTOS.	79
4.4.1. DISEÑO FACTORIAL GENERAL.	79
4.4.1.1. Transmitancia.	82
4.4.1.2. Conductividad.	88
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.	94
5.1. CONCLUSIONES.	94
5.2. SUGERENCIAS Y TRABAJOS A FUTURO.	95

5.3. PRODUCTOS DEL TRABAJO.	96
5.3.1. PRESENTACIONES EN CONGRESOS.	96
5.3.2. CONCURSOS.	96

ANEXOS. **97**

ANEXO I. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE ÓXIDO DE COBRE-CROMO.	97
ANEXO II. PUNTOS PORCENTUALES DE LA DISTRIBUCIÓN $F_{0.05, v_1, v_2}$.	99

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. **100****Índice de Figuras.**

Figura 1. Mercado de TCO vs años de http://www.electronics.frost.com .	10
Figura 2. Consumo de energía vs años en el mundo (mtoe: millones de toneladas de petróleo equivalente).	11
Figura 3. Estructura de la fosita. Las capas del catión A se resaltan al observar las secuencias de apilamiento en los dos tipos: (a) tipo 3R, grupo espacial con simetría $R\bar{3}m$; (b) tipo 2H, grupo espacial con simetría $P6_3/mmc$.	14
Figura 4. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico típico.	17
Figura 5. Descomposición de la solución en función de la temperatura.	19
Figura 6. Representación esquemática de un elipsómetro.	21
Figura 7. Parámetros de la polarización elíptica.	22
Figura 8. Proceso de Absorción: Esquema general de un haz de luz de intensidad I_0 que atraviesa una película delgada perdiendo parte de su energía terminando con una intensidad I .	23
Figura 9. Esquema de difracción de rayos X.	24
Figura 10. Diagrama a bloques de un microscopio electrónico de barrido.	25
Figura 11. Diagrama de proceso de EDS.	27
Figura 12. Esquema método de cuatro puntas.	29
Figura 13. Esquema de método de dos puntas.	31
Figura 14. Método de cuatro puntas colineal.	31
Figura 15. Esquema Efecto Hall.	32
Figura 16. Proceso interactivo de la experimentación.	35
Figura 17. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado en el presente trabajo.	41
Figura 18. Representación esquemática del Cu (acac).	42
Figura 19. Representación esquemática del Cr (acac).	43

Figura 20. Representación esquemática del Ca (acac).	43
Figura 21. Esquema del N,N-Dimetilformamida.	43
Figura 22. Elipsómetro de onda fija.	45
Figura 23. Espectrofotómetro de Uv-Vis.	46
Figura 24. Difractómetro de rayos X.	46
Figura 25. Microscopio electrónico de barrido.	47
Figura 26. Perfilómetro empleado en el presente trabajo.	48
Figura 27. (a) Sistema de Efecto Hall y (b) Porta muestras, empleado en el sistema.	48
Figura 28. Índice de Refracción para todas las razones Cu/Cr.	49
Figura 29. Índice de refracción de muestras con relación 1:1 con los 4 niveles de dopante.	51
Figura 30. Espectro de transmitancia de las muestras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ con todas las relaciones Cu/Cr a 475 °C como temperatura de depósito.	52
Figura 31. Banda prohibida de muestras con todas las relaciones Cu/Cr.	53
Figura 32. Espectro de transmitancia de muestras sin adición de agua des-ionizada.	54
Figura 33. Espectro de transmitancia de relación 1:1 con 0% de Ca^{2+} .	55
Figura 34. Espectro de transmitancia de la relación 1:1 con 4% de Ca para las tres temperaturas de depósito.	55
Figura 35. Espectro para muestras con 8% de Ca^{2+} con relación 1:1.	56
Figura 36. Espectro para relación 1:1 con 16% de Ca (acac).	57
Figura 37. Espectro de transmitancia para relación 1:2 Cu/Cr con 0% de Ca (acac).	58
Figura 38. Espectro de transmitancia para relación 1:2 con 4% Ca como impurificante.	59
Figura 39. Espectro de transmitancia para relación 2:1 con 0% de Ca (acac).	60
Figura 40. Espectro de EDS para muestra con relación 1:1, $T_d=475$ °C con 0% de Ca (acac).	61
Figura 41. Espectro de EDS para muestra con relación 1:1, $T_d=475$ °C con 4% de Ca (acac).	61
Figura 42. Razón Cu/Cr para todas las muestras con relación 1:1 para todos los porcentajes de impurificante.	64
Figura 43. Porcentaje atómico de Ca (acac) depositado en las muestras.	65
Figura 44. Morfología superficial de las películas de CuCrO_2 sin Ca (acac). $T_d=400$ °C (Izquierda); $T_d=550$ °C (Derecha)	65
Figura 45. SEM para muestras con 4% de Ca (acac). $T_d=400$ °C (Izquierda); $T_d=550$ °C (Derecha).	66
Figura 46. SEM de muestras con 8% Ca (acac). $T_d=400$ °C (Izquierda); $T_d=550$ °C (Derecha).	66
Figura 47. SEM para películas con 16% de Ca (acac). $T_d=400$ °C (Izquierda); $T_d=550$ °C (Derecha).	67
Figura 48. Rugosidad lineal promedio vs % de Ca (acac) como dopante.	68

Figura 49. Difractograma de rayos X de las películas de CuCrO_2 con 0% de Ca (acac), depositadas con las 3 temperaturas.	69
Figura 50. Difractograma de rayos X para muestras con 4% de Ca (acac), para las tres temperaturas de depósito.	70
Figura 51. Difractograma de rayos X para muestras con 8% de Ca (acac), con las tres temperaturas de depósito.	70
Figura 52. Difractograma de rayos X para películas con 16% de Ca (acac), con las tres temperaturas de depósito.	71
Figura 53. Comportamiento del tamaño de grano de las películas en función del contenido de Ca^{2+} (acac).	72
Figura 54. Conductividad eléctrica de películas con 0% de Ca (acac).	73
Figura 55. Conductividad eléctrica para la R1:1 con todos los porcentajes de Ca(acac).	74
Figura 56. Conductividad de las muestras con relación 1:2 para todos los porcentajes de Ca (acac).	75
Figura 57. Movilidad de portadores en películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	77
Figura 58. Concentración de portadores para película de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	77
Figura 59. Gráfica de Residuos para Transmitancia de películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	86
Figura 60. Gráfica de efectos principales de transmitancia de películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	86
Figura 61. Gráfica de interacción de efectos principales sobre la transmitancia.	87
Figura 62. Gráfica de residuos para conductividad de películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	91
Figura 63. Efectos principales de la conductividad sobre las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	91
Figura 64. Gráfica de interacción de efectos principales de la conductividad de muestras.	93

Índice de Tablas

Tabla 1. Selección histórica de los TCO.	12
Tabla 2. Condiciones de depósito de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	44
Tabla 3. Índice de refracción para las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	49
Tabla 4. Índice de refracción de películas con relación 1:1 para todos los porcentajes de dopante.	50
Tabla 5. Ancho de banda prohibida para muestras con relación 1:1 y todos los porcentajes de Ca (acac).	57
Tabla 6. EDS de películas con relación 1:1 y 0% de Ca (acac).	62
Tabla 7. Datos de espectros de EDS para muestras con 4% de Ca (acac).	62
Tabla 8. Porcentaje atómico de muestras con 8% de Ca (acac) con relación 1:1.	63
Tabla 9. EDS para muestras con 16% de Ca (acac) con relación 1:1.	63
Tabla 10. Tabla de tamaño de cristal determinado por la fórmula de Scherrer.	72
Tabla 11. Datos recopilados por Espectroscopia de Uv-Vis para muestras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.	80
Tabla 12. Conductividad de muestras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$, obtenidas mediante el método de cuatro puntas.	80
Tabla 13. Tabla de análisis de varianza (ANOVA) del modelo de tres factores con efectos fijos.	82

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.

El avance tecnológico demanda con frecuencia el desarrollo de nuevos materiales, con propiedades físico-químicas adecuadas y/o mejoradas para diferentes aplicaciones de interés en la industria. Actualmente se intenta obtener mejoras en los materiales creando nuevos compuestos, sintetizándolos bajo diferentes condiciones y métodos, modificando sus propiedades, utilizando diferentes tratamientos; térmicos, químicos, ópticos, etc. Hoy en día es posible obtener materiales en forma de películas delgadas con propiedades bien definidas bajo un control riguroso de parámetros de depósito [1].

El conocer las propiedades físicas y mecánicas de los materiales obtenidos por diferentes procesos de crecimiento e incluso de los que se encuentra de manera nativa en la naturaleza, nos sirve para saber qué aplicación puede tener. Es evidente que las propiedades del material por las cuales es seleccionado para una aplicación, dependen de su estructura, por lo tanto es necesario conocer al mismo a nivel atómico [2, 3].

El estudio de materiales en película delgada constituye una rama de la investigación en la ciencia de los materiales. Las películas delgadas tienen diversas aplicaciones, pueden ser utilizadas como recubrimientos protectores y como cubiertas que reducen de manera considerable el desgaste de partes metálicas debido a su alta dureza. Por ejemplo, una broca de acero puede recubrirse con una película delgada de nitruro de titanio (TiN) o carburo de tungsteno (WC) para ofrecer dureza y resistencia al desgaste. Asimismo, aunque el consumidor no se da cuenta de ello, la mayoría de las botellas de vidrio están recubiertas con una película de óxido de estaño (SnO_2) para reducir las ralladuras, la abrasión y aumentar la lubricidad, es decir la facilidad con que las botellas pueden deslizarse unas con otras [4].

Otra aplicación es la decoración, como es el caso de edificios con estructura de vidrio reflejante, estos paneles de vidrio que forman las paredes exteriores

tienen una película delgada metálica que refleja una cantidad considerable de la luz solar. El vidrio reflejante ofrece privacidad, y reduce ligeramente la temperatura del edificio cuando hace calor. También las películas delgadas son ampliamente usadas como recubrimientos ópticos en lentes, para reducir la cantidad de luz reflejada en la superficie de la lente y para protegerla de las ralladuras [5].

Por otro lado, las películas delgadas en forma de óxidos conductores transparentes (TCO por sus siglas en inglés), tienen una amplia aplicación en pantallas de cristal líquido de matriz activada, pantallas táctiles, sensores de gas, celdas solares y diodos emisores de luz orgánicos e inorgánicos [6 - 8].

Para obtener películas delgadas existen diferentes tipos de procesos: los que utilizan métodos físicos, los que utilizan métodos químicos y los híbridos (los que combinan métodos físicos y químicos). Dentro de los procesos de depósito que utilizan métodos físicos, podemos citar los que utilizan una descarga incandescente de plasma, evaporación, haces moleculares y erosión catódica. El depósito por vapor químico, la epitaxia en fase de vapor de compuestos metal-orgánicos, sol-gel, el baño químico, el rocío químico y el rocío pirolítico, se consideran métodos químicos para el depósito de películas. Un ejemplo de los procesos que utilizan métodos híbridos es el depósito por vapor químico favorecido con plasma [1, 9].

1.1. Antecedentes de las Películas de Óxido de Cobre y Óxido de Cromo.

El óxido de cobre (Cu_2O) es uno de los materiales más primitivos que se han caracterizado como semiconductor y fue usado en diodos antes que el Si. Es un semiconductor tipo p, posee un ancho de banda directo de 2,1 eV; presenta una baja transmitancia en el espectro visible, entre (20 – 40)%, y una alta resistividad del orden de $43 \Omega \cdot \text{cm}$, así como un índice de refracción de 2,705 [10 – 14]. Este material es potencialmente atractivo para aplicaciones en celdas solares, sensores químicos y en dispositivos conmutadores ópticos reversibles [11, 12]. Se ha reportado que la conducción del Cu_2O surge de la presencia de huecos en la banda de valencia (BV) debido al dopaje y/o

tratamientos térmicos. La mayoría de los óxidos muestran una pobre movilidad de los huecos de la BV, porque los estados O 2p de la BV superior están llenos. En el Cu_2O , los estados en la parte superior de la banda de valencia son derivados de estados completamente ocupados de Cu ($3d^{10}$) y son más móviles cuando se convierten en huecos. La capa d, está completamente ocupada y se encuentra en la banda de valencia [15].

Hay mucho interés en el desarrollo de los óxidos conductores transparentes tipo p basados en Cu_2O . Por sí solo, el Cu_2O no es un buen candidato para un TCO, esto debido a que su banda prohibida en la parte visible del espectro es inadecuada para esta aplicación (1,7 – 3,1)eV, resultando una transmitancia óptica pobre. Se espera que la parte superior de la banda de valencia pueda ser estrecha para reducir las interacciones d – d de Cu^+ , ensanchando la banda prohibida. Kawazoe et al. [16] sintetizaron y estudiaron las propiedades de un nuevo TCO tipo p, el CuAlO_2 derivado del Cu_2O . Otro material derivado del Cu_2O es el SrCu_2O , el cual es una aleación de Cu_2O con el óxido de Sr [17]. Estas estructuras son una manera para interrumpir las redes O-Cu-O y reducir las interacciones Cu – Cu, lo cual se espera reduzcan la conductividad pero incrementen la transmitancia [18]. Además de aleaciones, cationes sustitucionales es otra manera para modificar la transmitancia y la conductividad de los TCO [10].

El Cu_2O es cristalino en una red cúbica, con grupo espacial $\text{Pn}3\text{m}$, la constante de red es 4,2696 Å, la distancia calculada entre Cu – O son de 1,86 Å [19]. También se ha observado que variando las condiciones de depósito de las películas se pueden obtener distintas fases tales como, Cu_2O y CuO y esto también lleva a diferente estequiometría para la fase dada [20].

La obtención de las películas de Cu_2O se ha logrado utilizando diversas técnicas de depósito: oxidación térmica [21], electrodeposición [22], oxidación anódica [23] y química [24], erosión catódica reactiva [25], depósito químico [26] y rocío pirolítico [12].

Películas delgadas de óxido de cromo (Cr_2O_3) tienen una gran importancia debido a su amplia variedad en aplicaciones tecnológicas. Existen diferentes fases del óxido de cromo tales como: Cr_2O , CrO , CrO_2 , Cr_2O_3 , Cr_3O_4 y Cr_8O_{11} [27]. En particular entre los muchos óxidos de cromo, el Cr_2O_3 es la fase más estable en condiciones normales de uso. El Cr_2O_3 es el material más duro de entre todas las fases del óxido de cromo (29,5 GPa). Recubrimientos de Cr_2O_3 exhiben muy buenas propiedades tales como alta dureza, buena resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, inercia química, resistencia mecánica y, también mejor resistencia a la corrosión y oxidación [28, 29].

En cuanto a aplicaciones ópticas de las películas de Cr_2O_3 se incluyen recubrimientos de electrocrómicos [30], recubrimientos de transmisión infrarroja (IR) [31], absorbedores selectivos negros (con cromo) [32] y superficies ópticamente selectivas de colectores solares [33]. Recientemente, ha habido un interés en el desarrollo de las máscaras de desplazamiento de fase atenuadas de profundidad ultravioleta (UV) empleada en la litografía, con recubrimientos de Cr_2O_3 . Como tal, películas delgadas de Cr_2O_3 tienen aplicaciones ópticas importantes en las regiones UV, visible e IR del espectro electromagnético [34].

No hay revisiones en la literatura especializada, sobre las constantes ópticas de las películas de CrO_x en función de su estequiometría. Hong et al. [35] encontraron una banda prohibida óptica de 4,7 a 5 eV en películas de Cr_2O_3 cuasi-amorfas depositadas por pulverización reactiva entre 20 °C y 300 °C. En películas policristalinas con estequiometría desconocida depositadas por CVD, Cheng et al. [36] determinaron una banda prohibida óptica entre 3,09 eV (450 °C) y 2,98 eV (550 °C). En cuanto a propiedades eléctricas el Cr_2O_3 tiene un comportamiento como un semiconductor, su resistividad está entre $1,3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ hasta $4,5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ dependiendo del método y de la temperatura de depósito [37]. Posee un índice de refracción de 2,551 y una densidad de 5,21 gr/cm³ [14].

Una amplia variedad de métodos químicos y físicos se han utilizado para la síntesis de películas de Cr_2O_3 , en los que destacan: depósito de vapor químico (CVD), ya sea en atmosfera [38, 39] o a baja presión [40], favorecido por plasma CVD (PECVD) [41], electrodeposición [42], oxidación de metales [43], rocío pirolítico químico [44], pulverización catódica [45], epitaxia de haz molecular [46] y la deposición de capas atómicas [47].

1.2. Antecedente de las Películas de Óxido de Cobre-Cromo Impurificadas con Magnesio.

En algunas publicaciones internacionales ya se ha reportado al óxido de cobre-cromo impurificado con magnesio ($\text{CuCrO}_2:\text{Mg}^{2+}$) como un semiconductor tipo p. El $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}^{2+}$ tiene una estructura de la fosita (hexagonal) con $a = 2,97 \text{ \AA}$, $c = 17,12 \text{ \AA}$ y una banda prohibida óptica de alrededor de 3,02 a 3,5 eV. Este material se ha reportado con una conductividad de hasta $220 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, hay que destacar que esta conductividad tan alta es la única reportada en la literatura, la conductividad más común se encuentra entre 0,01 hasta $70 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [48–57].

Las películas semiconductoras transparentes tienen una atractiva atención debido a su potencial en la electrónica transparente. Por otra parte, la mayoría de los TCO son conductores tipo n tales como óxido de indio dopado con estaño, óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), o el óxido de zinc (ZnO). El número de TCO tipo p han sido desarrollados recientemente tales como el CuAlO_2 y SrCu_2O_2 [58]. Esto ha abierto la posibilidad de hacer uniones p-n usando TCO tipo p y n. La fabricación de uniones p-n es el paso fundamental para realizar dispositivos electrónicos como diodos y celdas fotovoltaicas. Hasta ahora, varios óxidos transparentes de uniones p-n han sido reportados: p- $\text{SrCu}_2\text{O}_2/\text{n-ZnO}$ [59], p- $\text{ZnO}:\text{N}/\text{n-ZnO}$ [60], p- $\text{CuYO}_2:\text{Ca}^{2+}/\text{n-ZnO}$ [61], p- $\text{CuInO}_2:\text{Ca}^{2+}/\text{n-CuInO}_2:\text{Sn}$ [62], p- $\text{CuAlO}_2/\text{n-ZnO}$ [63], p- $\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{n-ZnO}$ [64] y p- $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}^{2+}/\text{n-ZnO}$ [48, 65]. Estas heterouniones se fabrican a menudo por pulverización catódica o depósito por láser pulsado.

Compuestos tipo p tienen una estructura de la familia de óxidos ternarios con fórmula general ABO_2 . En esta estructura, el catión A es linealmente coordinado con dos iones de oxígeno y ocupado por un catión de metal noble que está nominalmente en el estado de oxidación +1. Típicos cationes A incluyen Pd, Pt, Cu o Ag. El catión B es metálico con carga +3 tales como Ga, In, Cr y Al [66].

Algunas técnicas de depósito tales como depósito de láser pulsado [48 – 51, 65], proceso de sol-gel [52], depósito de vapor químico [53], haces moleculares epitaxiales, asistido por plasma oxigenado [54], rocío pirolítico [55, 56], y técnica de pulverización catódica [57], se han empleado para crecer películas delgadas de $CuCrO_2$ con iones de Mg^{2+} como impurificante.

1.3. Objetivos y Contribuciones del Presente Trabajo.

Como se puede ver en la bibliografía el $CuCrO_2$ es un material el cual ya ha sido caracterizado previamente por algunos investigadores, esto debido al gran interés de los últimos años en los semiconductores tipo p. La forma de obtenerlos es variada, en cuanto a técnicas de depósito se refiere, pero en cuanto a la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) existen escasos trabajos, dicha técnica es la que se emplea en el presente trabajo, ofrece ciertas ventajas sobre las demás: i) su implementación es sencilla y de bajo costo, ya que no requiere sistemas de vacío, ni circuitos electrónicos sofisticados para mantener las condiciones apropiadas de depósito; ii) el manejo del equipo es sencillo; iii) los materiales fuente son de fácil manejo y la adición de impurificante (cuando es el caso) es simple [67, 68].

La motivación que conduce a la presente investigación es que no existe en la literatura trabajos con Ca^{2+} como impurificante en la síntesis y caracterización de la matriz de $CuCrO_2$. Además de esto, el empleo de RPU para el depósito de películas con esta matriz, es escaso y sabiendo que es una técnica que es posible escalar a nivel industrial con un costo relativamente bajo, al no emplear vacío en ninguna etapa del depósito, es aún más importante saber los resultados que se tienen con este método [69].

Partiendo de lo anterior se puede desprender los siguientes objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo son:

1. La síntesis de películas de óxido de cobre cromo impurificado con calcio, utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio Corning y obleas de silicio, empleando como materiales de partida acetilacetonato de cobre ($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), acetilacetonato de cromo ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) y acetilacetonato de calcio ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CaO}_4$) usando como solvente dimetilformamida (N,N-DMF).
2. Caracterización de propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, empleando difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersa, perfilometría, espectroscopia de ultravioleta-visible, elipsometría y el método de cuatro puntas.
3. Determinación de las condiciones experimentales más apropiadas para obtener las mejores películas de óxido de cobre cromo impurificado con calcio empleando la metodología de un diseño de experimentos, mediante un diseño factorial general.
4. Hacer una tabla comparativa con los resultados de las películas depositadas en el presente trabajo, con los que ya existen en la literatura con la misma matriz.

1.4. Hipótesis.

Empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es posible depositar películas delgadas del sistema $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ con una estructura cristalina delafosita, con buenas propiedades eléctricas y ópticas.

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO.

En este capítulo se menciona la historia y problemáticas de los óxidos conductores transparentes hoy en día, también se describen la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, que es la técnica con la que se depositan las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$. Por último se abordará el tema de diseño y análisis de experimentos que es la metodología que se emplea en el presente trabajo para determinar las mejores condiciones de depósito de las películas.

2.1. Óxidos Conductores Transparentes.

2.1.1. Bases.

En los últimos 10 años, el campo de los óxidos conductores transparentes ha tenido un incremento dramático en interés, con una gran afluencia en el número de grupos de investigación activos, la diversidad de materiales y enfoques. Hay un motivador principal para esto, el incremento en electrónica portable, pantallas, electrónica flexible, ventanas multi-funcionales, celdas solares y más recientemente, transistores. La naturaleza diversa de los materiales integrados en estos dispositivos, incluyendo semiconductores, orgánicos moleculares, polímeros, cerámica, vidrio, metal y plástico, han requerido la necesidad de materiales de TCO con nuevos rendimientos, capacidad de procesamiento e incluso morfología. Las aplicaciones destacadas que dependen de estos materiales han continuado dando pasos radicales. Estos incluyen la llegada de los televisores y ordenadores portátiles más grandes de pantalla plana de alta definición (HDTVs incluyendo LCD, Plasma y pantallas basados en OLED), la creciente importancia de ventanas con baja emisividad de alta eficiencia energética ("low - e"), y de control solar en ventanas electrocrómicas, un aumento en la obtención de la energía fotovoltaica por película delgada (PV), la llegada de transistores basados en óxidos y la electrónica transparente, así como una plétora de nuevos dispositivos de mano, flexibles e inteligentes, todos con pantallas planas. Impulsado por el aumento de la importancia y las

oportunidades potenciales para los materiales de TCO en estas y otras aplicaciones, ha habido una creciente actividad en la ciencia de los materiales. Esto ha dado lugar a nuevos materiales de tipo n, la síntesis de materiales de tipo p y nuevos materiales compuestos de TCO, así como un mayor conjunto de herramientas teóricas y de modelización para comprender y predecir el comportamiento de los TCO [6].

El uso de los TCO en la industria está dominada por unos pocos materiales. En la actualidad, los mercados dominantes para TCO están en aplicaciones de ventanas arquitectónicas y pantallas planas, seguidas de cerca por el rápido crecimiento de la industria fotovoltaica [70].

El TCO más empleado en la industria de pantallas planas es hoy en día el óxido de indio impurificado con estaño (ITO), esto debido a su alta eficiencia para esta aplicación, su resistividad eléctrica puede ser tan baja como $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ mientras su transmitancia óptica está por arriba del 85 % a través del espectro visible [71]. Por otro lado, el alto precio del indio se convirtió en una preocupación por la escasez y la oferta limitada de este elemento [72]. Por lo tanto, el desarrollo de un material TCO alternativo que contenga menos indio o no lo contenga, ha recibido amplia atención en un esfuerzo para sustituir al ITO en películas delgadas [73].

El volumen anual de pantallas planas producidas y por lo tanto el volumen anual de ITO como recubierto requeridos, sigue creciendo rápidamente. Un nuevo análisis de Frost & Sullivan (<http://www.electronics.frost.com>) en el mercado de pantallas de panel plano a nivel mundial, revela que el mercado de pantallas planas obtuvo ingresos por \$65 billones de dólares en 2005 y se estimaba aproximadamente el doble, \$125,32 billones de dólares en 2012, Figura 1. Esto supera con creces las previsiones iniciales del mercado y surge de la rápida adopción a nivel mundial de pantallas planas en lugar de la pantalla de tubo catódico convencional.

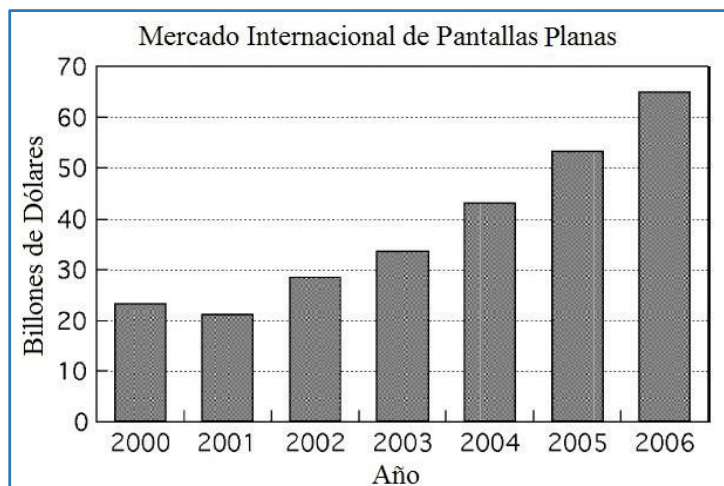


Figura 1. Mercado de TCO vs años de <http://www.electronics.frost.com>.

Así, en los últimos años, ha habido una creciente toma de conciencia que el conjunto de materiales TCO convencionales como el SnO_2 , materiales de ZnO e In_2O_3 ya no son suficientes para satisfacer las necesidades de todas las aplicaciones de los TCO. Como es el caso en muchas áreas tecnológicas, esto es una consecuencia del reconocimiento de las limitaciones de los materiales existentes, así como una realización de los nuevos materiales, los cuales puede abrir el camino a dispositivos nuevos y mejorados. Esta ampliación es la necesidad de materiales de TCO con ciertas propiedades específicas que no sean solo de alta transmitancia y conductividad, ciertas aplicaciones están surgiendo con nuevas funciones de trabajo, rugosidad superficial, nanoestructura, reactividad/difusividad térmica y química o la facilidad de modelado son funcionalidades críticas ahora en los TCO [6].

2.1.2. Historia de los TCO.

La lista de materiales TCO en la Tabla 1, aunque no exhaustiva, muestra claramente la gran diversidad de materiales de TCO actuales. Como se puede ver, hubo un aumento dramático y continuo en el número de materiales de TCO a partir de 1995. El ritmo de descubrimiento de materiales ha continuado incrementando en los últimos años. Además, los conductores transparentes ahora también incluyen películas delgadas metálicas, sulfuros, selenuros,

nitruros, compuestos de nanotubos, gráfenos y polímeros en adicional a las TCO basados en óxidos metálicos tradicionales.

Como hemos visto, existen numerosos factores tecnológicos para el desarrollo de nuevos y mejores TCO. También hay controladores sociales para el desarrollo de mejores TCO, debido a su papel fundamental en el desarrollo de diversas tecnologías relacionadas con la energía. Por ejemplo, Figura 2, muestra el consumo de energía en el mundo por región, esto hace muy claro el incremento global en el consumo de energía [74]. Por otra parte, ya que el mundo en el afán de un mayor desarrollo se convierte rápidamente en más tecnológico, con las crecientes necesidades de energía y el tráfico de vehículos, se estima que el consumo total de energía mundial seguirá aumentando rápidamente.

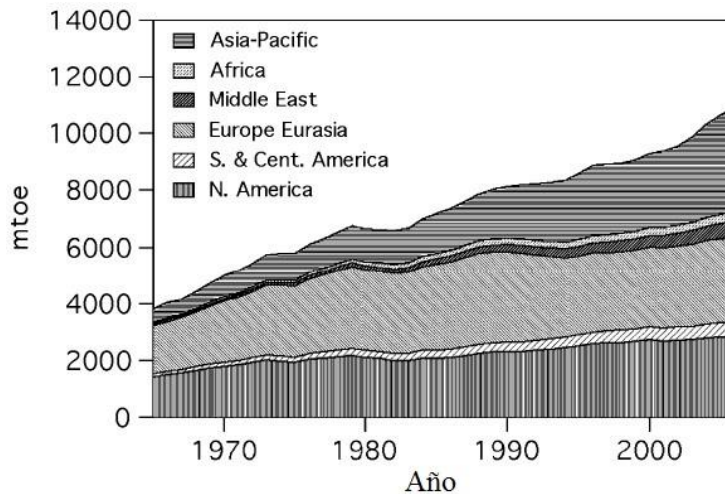


Figura 2. Consumo de energía vs años en el mundo (mtoe: millones de toneladas de petróleo equivalente).

Tabla 1. Selección histórica de los TCO.

Materiales	Año	Proceso	Referencia
Cd-O CdO Cd-O	1907	Oxidación Térmica	K. Badeker, Ann. Phys. (Leipzig) 22, 749 (1907)
Sn-O	1952	Pulverización catódica	G. Helwig, Z. Physik, 132, 621 (1952)
SnO ₂ :Cl	1947	Rocío Pirolítico	H.A. McMaster, U.S. Patent 2,429,420
SnO ₂ :Sb	1947	Rocío Pirolítico	J.M. Mochel, U.S. Patent 2,564,706
SnO ₂ :F	1951	Rocío Pirolítico	W.O. Lytle and A.E. Junge
SnO ₂ :Sb	1967	CVD	H.F. Dates and J.K. Davis, USP 3,331,702
Zn-O ZnO:Al	1971		T. Hada, Thin Solid Films 7, 135 (1971)
In-O In ₂ O ₃ :Sn	1947		M.J. Zunick, U.S. Patent 2,516,663
In ₂ O ₃ :Sn	1951	Rocío Pirolítico	J.M. Mochel, U.S. Patent 2,564,707 (1951)
In ₂ O ₃ :Sn	1955	Pulverización catódica	L. Holland and G. Siddall, Vacuum III
In ₂ O ₃ :Sn	1966	Rocío	R. Groth, Phys. Stat. Sol. 14, 69 (1969)
Ti-O TiO ₂ :Nb	2005	PLD	Furubayashi et al., Appl. Phys. Lett. 86, 252101 (2005)
Zn-Sn-O Zn ₂ SnO ₄	1992	Pulverización catódica	Enoki et al., Phys. Stat. Solid A 129, 181 (1992)
ZnSnO ₃	1994	Pulverización catódica	Minami et al., Jap. J. Appl. Phys. 2, 33, L1693 (1994)
a-ZnSnO	2004	Pulverización catódica	Moriga et al., J. Vac. Sci. & Tech. A 22, 1705 (2004)
Cd-Sn-O Cd ₂ SnO ₄	1974	Pulverización catódica	A.J. Nozik, Phys. Rev. B, 6, 453 (1972)
a-CdSnO	1981	Pulverización catódica	F.T.J. Smith and S.L. Lyu, J. Electrochem. Soc. 128, 1083 (1981)
In-Zn-O Zn ₂ In ₂ O ₅	1995	Pulverización catódica	Minami et al., Jap. J. Appl. Phys. P2 34, L971 (1995)
a-InZnO In-Ga-Zn-O InGaZnO ₄	1995	Sinterizado	Orita et al., Jap. J. Appl. Phys. P2. 34, 1550 (1995)
a-InGaZnO	2001	PLD	Orita et al., Phil. Mag. B 81, 501 (2001)

Generalmente TCO son predominantemente de tipo n debido a la facilidad de formación de vacancias de oxígeno o cationes intersticiales en los óxidos [75]. Sin embargo uno de los principales desafíos actuales de investigación de los materiales de TCO es el desarrollo de materiales tipo p con conductividades comparables a sus homólogos de tipo n, es decir, de orden $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La búsqueda actual para los TCO tipo p fue iniciada a un nivel mucho más alto por el trabajo de Kowazoe [16] y Hosono [76] en la década de 1990 sobre los materiales a base de Cu como CuAlO_2 y SrCu_2O_2 . Estos materiales eran claramente tipo p, pero los niveles concentración de portadores y las sus movilidades son bajos, típicamente $N \leq 10^{18}/\text{cm}^3$ y $\mu < 1 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ respectivamente, hasta la fecha, estos problemas no se han resuelto en estos óxidos metálicos a base de cobre.

A partir de 1999, hubo una gran oleada de actividad tratando de hacer al ZnO tipo p el cual produciría un material optoelectrónico muy versátil similar a GaAs (Arseniuro de Galio). Al día de hoy, se han sinterizado materiales tipo p, que no parecen ser estables y reproducibles. Muchos grupos de investigadores todavía están trabajando en esta área, debido a que el ZnO puede tener una banda prohibida la cual aumenta o disminuye por la adición de Mg o Cd, respectivamente, y se puede hacer de un material spinelectrónico por la adición de Co. Esto, junto con un viable material tipo p, haría un sistema optoelectrónico sorprendentemente versátil [6].

Además de lo anterior, los compuesto tipo p exhiben una estructura cristalina delafosita. Compuestos delafosita pertenecen a una familia de óxidos ternarios con fórmula general $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$. En esta estructura, el catión A está linealmente coordinado a dos iones de oxígeno y es ocupado por un catión de metal noble, que esta nominalmente en el estado de oxidación +1. Cationes típicos A incluyen Pd, Pt, Cu, o Ag. La distancia interatómica entre cationes A es bastante pequeña, de entre 2,8 y 3,0 Å para la mayoría de los compuestos. El catión B se encuentra en octaedros distorsionados con borde BO_6 compartido con un catión central metálico que tiene una carga +3. Los

cationes que se ajusten a este requisito pueden ser o bien cationes de metales del bloque p, tales como Ga, In, y Al; o cationes de metales de transición tales como Fe, Co, e Y, y tierras raras con elementos tales como el La, Nd y Eu [66].

La estructura delafosita como se puede visualizar en la Figura 3 consta de dos capas alternantes: una capa plana de cationes A en un patrón triangular y una capa de octaedros con borde BO_6 de intercambio aplanado con respecto al eje c. Dependiendo de la orientación de cada capa de apilamiento, la estructura delafosita puede formar dos tipos. Al apilar las capas dobles con la alternancia de capas orientadas a 180° respecto a la otra, se forma el tipo hexagonal 2H. Esta estructura tiene grupo espacial con simetría $P6_3/mmc$. Si las capas dobles se apilan con las capas A orientadas en la misma dirección respecto a la otra, pero desplazadas entre sí en una secuencia de tres capas, se forma el tipo romboédrica 3R. Esta estructura tiene un grupo espacial con simetría $R3m$ [77]. Ambos tipos se muestran en la Figura 3. Para el caso del $CuCrO_2:Ca^{2+}$ los cationes A representan al Cu^+ , los cationes B a los Cr^{3+} y O^{2-} son los oxígenos.

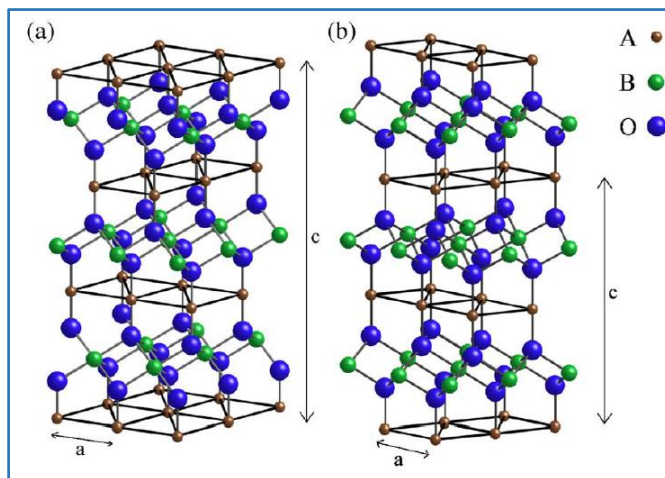


Figura 3. Estructura delafosita. Las capas del catión A se resaltan al observar las secuencias de apilamiento en los dos tipos: (a) tipo 3R, grupo espacial con simetría $R3m$; (b) tipo 2H, grupo espacial con simetría $P6_3/mmc$.

Los compuestos de la familia de los fosfatos son semiconductores, que muchas veces tienen una baja conductividad solo con la matriz ABO_2 por lo que se opta por impurificarlos para hacerlos más conductores. El dopaje por sustitución es un requisito clave para que un semiconductor pueda ser utilizado en dispositivos prácticos. A menudo se afirma que se requiere el dopaje de ambas polaridades. Esto no es estrictamente exacto; transistores de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$) son el apoyo principal de la industria de las pantallas de panel plano y sólo utilizan dopaje de tipo n.

Existen tres requisitos para el dopaje con éxito de una polaridad dada;

- Solubilidad del dopante en la red.
- Poca profundidad del nivel de dopante.
- La falta de compensación del dopante por un defecto intrínseco.

El caso 3 de los requisitos es el caso más importante. En semiconductores de banda de energía prohibida amplia, un donador de electrones puede reducir su energía si cae en un estado de defecto intrínseco vacío (como un estado de vacancias) en la parte inferior de la brecha. De hecho, el aumento de la energía puede ser tanto que esta ganancia de energía excede el costo de crear el defecto. En ese caso, la acción de los donantes está completamente compensado por el defecto, si hay equilibrio térmico.

Otra forma de expresar esto es que la energía de la creación del defecto intrínseco (por ejemplo la vacancia) depende de la energía de Fermi, E_F como [78].

$$\Delta H(E_f) = qE_f + \Delta E \text{ ----- Ec. 1}$$

Donde ΔH es la entalpía, E_f es la energía de Fermi, q es carga del electrón y ΔE es la diferencia de energía entre la energía del último nivel y la necesaria para pasar a la banda de conducción.

2.2. Rocío Pirolítico Ultrasónico.

La creciente necesidad de nuevos materiales ha dado lugar a la aparición de nuevas técnicas para su obtención, éstas se han desarrollado en función de las propiedades físicas y químicas que debe tener el material de interés. Dentro de esta gran variedad de técnicas de depósito de materiales en película delgada, la técnica de depósito por rocío pirolítico es considerada como una técnica simple, económica y versátil que ha conducido a obtener una gran variedad de materiales de buena calidad.

La técnica de rocío pirolítico fue patentada en 1971 con el nombre de proceso pirolítico. Esta técnica fue desarrollada en CENG (Grenoble Nuclear Research Centre). La originalidad y ventajas de esta técnica han hecho que sea empleada en muchos laboratorios para obtener una amplia variedad de materiales en forma de película y polvos ultra finos [69, 79].

El sistema para rocío pirolítico es poco sofisticado y relativamente barato, comparado con otros sistemas para crecer películas delgadas. Consiste básicamente en dos zonas independientes unidas por un tubo de transporte: la cámara de atomización y el reactor de pirólisis. El rocío generado en la primera zona es llevado por un gas de arrastre a través del tubo de transporte a la segunda zona, que es donde se lleva a cabo el proceso pirolítico sobre un substrato caliente, ver Figura 4. Las propiedades del material que se genera como son la composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones experimentales del depósito [79].

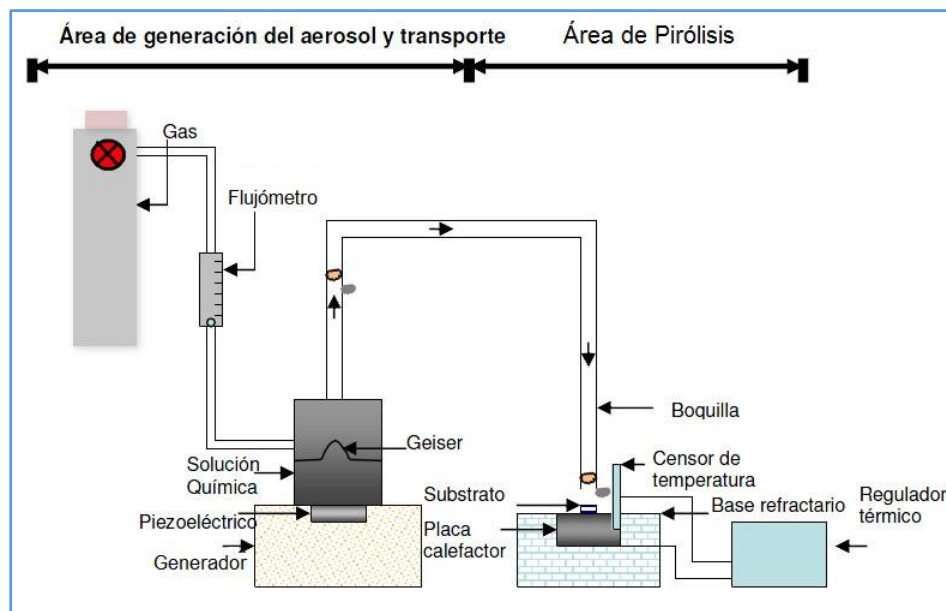


Figura 4. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico típico [4].

Las partes más importantes del sistema son:

- ✚ Atomizador ultrasónico. Consiste en un recipiente que contiene a la solución de partida la cual se va a pulverizar, este envase se fija sobre un piezoeléctrico que se excita con un resonador de alta frecuencia.
- ✚ Boquilla de salida del aerosol. Es un tubo de vidrio con diámetro suficiente para que el aerosol no se condense, lleva directamente el aerosol a la zona de pirólisis.
- ✚ Baño de estaño. Es donde se coloca el substrato y se encarga de proporcionar la temperatura al mismo.
- ✚ Extractor. Se encarga de sacar de la cámara los gases, por dos razones, la primera es porque la mayoría de gases que se utilizan son tóxicos y se deben estar evacuando de la cámara constantemente; la segunda es para que la película sólo se forme por los gases producto de la reacción pirolítica y de esta manera no se contamine la muestra.

En el caso particular del atomizador ultrasónico, el principio en el que se basa esta técnica es sencillo. Cuando un haz de alta frecuencia (100 kHz – 10

MHz), es dirigido hacia una interface gas-líquido, se forma un geiser en la superficie, debido a los efectos de cavitación.

La altura del geiser es proporcional a la intensidad acústica. La cantidad de aerosol producido está en función de la intensidad acústica y de las propiedades físicas del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial).

Uno de los principios fundamentales de la atomización ultrasónica es la existencia de una correlación entre la longitud de onda capilar λ_c de la superficie del líquido y el diámetro promedio de las gotas atomizadas D .

$$D = \alpha \lambda_c \text{ -----Ec. 2}$$

Donde α es una constante.

Usando la ecuación de Kelvin [80], la longitud de onda se puede escribir:

$$\lambda_c = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2}\right)^{1/3} \text{ -----Ec. 3}$$

Donde σ es la tensión superficial del líquido, ρ es la densidad y f es la frecuencia de excitación ultrasónica. La determinación experimental de la constante α es tal que el diámetro de las gotas se puede escribir como [81]:

$$D = 0,34 \left[\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2}\right]^{1/3} \approx \left(\frac{\pi\sigma}{4\rho f^2}\right)^{1/3} \text{ -----Ec. 4}$$

Para el agua, el diámetro más probable de las gotas atomizadas varía de 2 a 30 micrómetros cuando la frecuencia varía de 3 MHz a 70 kHz. Para frecuencias de operación, generalmente del orden de 800 kHz, el diámetro es de alrededor de 4 μm .

La Ecuación 4 muestra claramente que la dimensión promedio de las gotas atomizadas no depende solamente de la frecuencia de excitación, sino también de las características del líquido (viscosidad y tensión superficial).

En esta técnica de depósito, las propiedades de la película así como la tasa de depósito, dependen de un número de parámetros experimentales, tales como; la temperatura del substrato, la rapidez de flujo del aerosol y del gas

de arrastre, la distancia entre la boquilla y el sustrato y la concentración de la solución química, [82]. Dada la versatilidad de la técnica de rocío pirolítico, es posible implementarla de tal modo que dos o más aerosoles puedan ser dirigidos de forma simultánea para obtener una película con diferentes propiedades físicas. Por ejemplo, en trabajos previos se ha encontrado que las propiedades físicas de las películas son en algunos casos fuertemente mejoradas cuando al aerosol de la solución química durante el depósito de la película, se adiciona de manera simultánea un aerosol de H₂O [83].

Dependiendo de las condiciones experimentales del depósito (temperatura, flujo de gas, geometría de la zona de reacción etc.) el proceso de rocío pirolítico va a corresponder a uno de los procesos mostrados en la Figura 5. La descripción de cada etapa es como sigue:

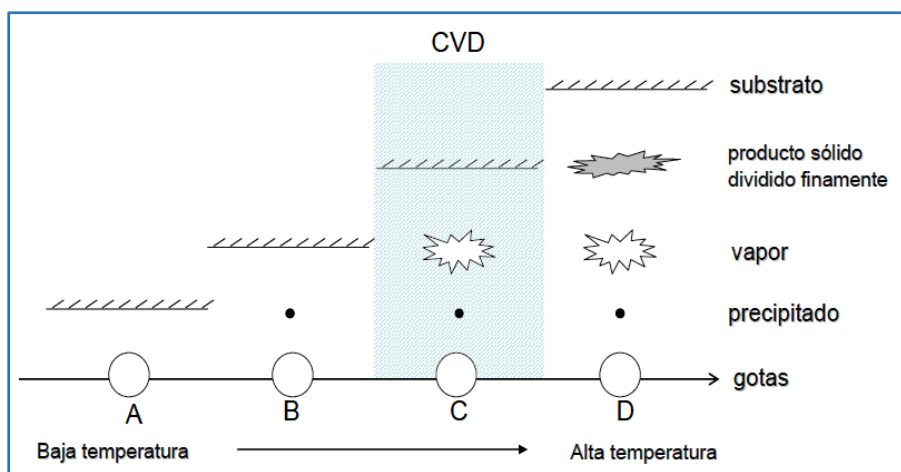


Figura 5. Descomposición de la solución en función de la temperatura.

En el esquema **A**, el sustrato está a baja temperatura. En cuanto las gotas hacen contacto con el sustrato, el solvente donde se encuentran disueltos los compuestos se evapora lentamente sobre el sustrato dejando al compuesto finamente dividido.

En el esquema **B**, con una temperatura más alta, el solvente se evapora antes de alcanzar el sustrato y el precipitado que se forma impacta sobre la superficie del sustrato en forma sólida.

Esquema **C**, el solvente se evapora a medida que las gotas se acercan al sustrato, luego el precipitado se sublima y el vapor se difunde en el sustrato para permitir que ocurra una reacción heterogénea sobre él. Este es conocido como un proceso CVD (Deposito de Vapor Químico). Sin embargo, para que el proceso pueda considerarse como CVD se deben cumplir dos factores:

- a) Químico: La reacción de pirólisis se lleva a cabo sobre el sustrato en la fase vapor.
- b) Físico: El factor físico más importante es la temperatura del ambiente, que aporta la energía cinética al sustrato que permite que se dé el proceso CVD.

Esquema **D**, con temperatura excesiva, la reacción química ocurre antes de que el vapor alcance la superficie del sustrato. El producto de esta reacción se deposita sobre el sustrato en forma de polvo fino.

Aunque es posible obtener películas en cada uno de los cuatro casos, descritos anteriormente, la adherencia es muy mala en los casos A, B y D. La adherencia podría mejorarse, probablemente, mediante tratamientos térmicos adecuados aunque el material resultante, en general, tendrá propiedades ópticas pobres. Por otro lado, el material obtenido en la reacción C, tiene excelente adherencia y muy alta calidad óptica sin la necesidad de tratamientos térmicos posteriores. Desde el punto de vista práctico, será siempre deseable mantenerse bajo las condiciones del esquema C. Por tanto, al proceso de rocío pirolítico se le clasifica entre las técnicas de CVD.

2.3. Técnicas de Caracterización.

2.3.1. Caracterización Óptica.

2.3.1.1. Elipsometría.

La elipsometría es una técnica óptica, no destructiva, que permite obtener las propiedades ópticas de los materiales. En el caso particular de tener una película delgada sobre una superficie sólida, es posible determinar el espesor y el índice de refracción de la película delgada [84].

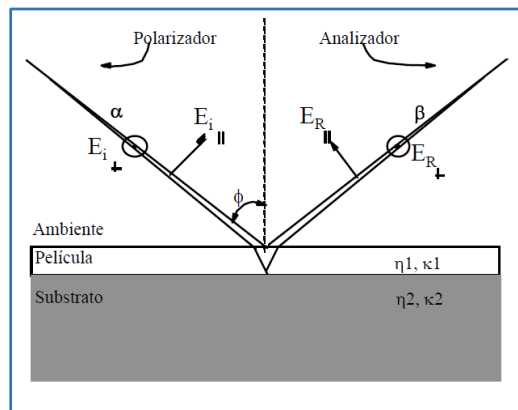


Figura 6. Representación esquemática de un elipsómetro.

La técnica consiste en mandar un haz de luz elípticamente polarizado a un ángulo de incidencia fijo, comúnmente de 70° respecto a la vertical. Parte de la luz se refleja en la superficie de la película y parte se transmite hacia el sustrato y se refleja en la interfaz película-sustrato Figura 6. Estas reflexiones provocan cambios en el estado de polarización del haz. Los cambios que se producen en el haz están relacionados con las constantes ópticas del sustrato y de la película y con el espesor de ésta.

Existen varias formas de medir el cambio en el estado de polarización de la luz, una de ellas es por medio de un elipsómetro de nulos. Otra de ellas es por medio de los parámetros de Stokes.

Es común describir la radiación parcialmente polarizada o incoherente en términos de la intensidad total (I), ángulo de polarización (p), y la forma de los parámetros de la polarización elíptica. La descripción dada por los parámetros de Stokes es una alternativa matemática conveniente. Los

parámetros de Stokes relacionan la intensidad y los parámetros de la polarización elíptica Figura 7.

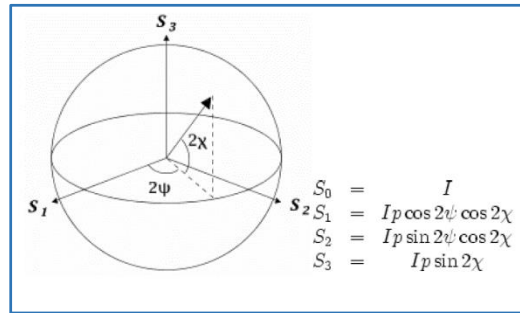


Figura 7. Parámetros de la polarización elíptica.

Donde I_p , 2ψ y 2χ son las coordenadas esféricas correspondientes al estado de polarización en el espacio de tres dimensiones y son los denominados parámetros de Stokes.

El índice de refracción (η) usualmente se relaciona con la densidad de las películas. Este hecho ha sido encontrado para el dióxido de silicio crecido térmicamente. De éste modo el índice de refracción de las películas delgadas puede estar relacionado con la composición, densidad y porosidad de las películas [85].

2.3.1.2. Espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible (Uv-Vis).

La absorción óptica en el rango del Ultravioleta – Visible es un método no destructivo ampliamente utilizado que da también información de las propiedades ópticas de los materiales. La espectroscopia de absorción es una técnica que mide e interpreta los cambios de la radiación electromagnética cuando esta interactúa con el material.

Esta técnica permite estudiar la transmitancia ante luz visible y ultravioleta de películas delgadas. Dicha técnica permite además medir el ancho de banda óptico de muestras semiconductoras lo cual nos suministra una idea de la conductividad eléctrica de las mismas.

En la técnica de absorción UV-vis, luz monocromática a diferentes longitudes de onda se hace incidir sobre las muestra, parte de la intensidad de la luz se refleja, parte se transmite y parte se absorbe en la muestra Figura 8.

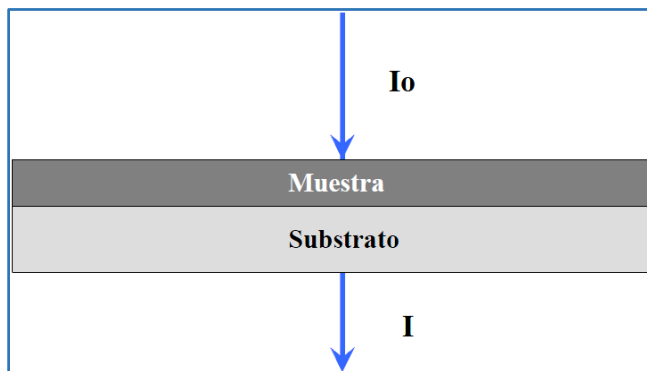


Figura 8. Proceso de Absorción: Esquema general de un haz de luz de intensidad I_0 que atraviesa una película delgada perdiendo parte de su energía terminando con una intensidad I .

La intensidad del haz incidente está representada por I_0 , la intensidad del haz transmitido por I y el espesor de la muestra por t . La absorción o densidad óptica (D.O.) de un material se define como $A = D.O. = \log \frac{I_0}{I}$. La intensidad del haz transmitido depende del espesor y las características del material y está relacionada con la intensidad del haz incidente por la expresión $I = I_0 \exp(-at)$ donde α es el coeficiente de absorción y t el espesor del material. De la expresión anterior se puede despejar el coeficiente de absorción, obteniendo $\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{I_0}{I}$, la cual se puede expresar como $\alpha = \frac{2,302}{t} \log \frac{I_0}{I}$ y finalmente como $\alpha = \frac{2,302}{t} A$. Donde la absorción A es una función de λ . Cuando el espesor t se expresa en cm, A tiene unidades de cm^{-1} .

Un espectrómetro de Uv-Vis grafica la absorbancia o densidad óptica de la muestra en función de la longitud de onda del haz incidente. Las relaciones entre α y la energía del fotón incidente $h\nu$ para las transiciones permitidas está dada por la expresión siguiente: $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}$ para transiciones directas. Aquí C es una constante y E_g es el ancho de banda prohibida directa. De esta forma, para determinar gráficamente el ancho de banda prohibida directa es necesario graficar $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía del fotón [86].

2.3.2. Caracterización Estructural.

2.3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X (denominada XRD por sus siglas en inglés: X-Ray Diffraction), es una técnica no destructiva utilizada en el estudio de los aspectos relacionados con la estructura cristalina, geometría, constantes de red, identificación de fases y orientaciones cristalográficas de sólidos.

Los elementos básicos de un tubo de rayos X son: una fuente de electrones, un voltaje acelerador y un blanco metálico.

La formulación básica para difracción de rayos X es la que realizó en su estudio W. L. Bragg en su modelo de planos cristalinos. En la Figura 9 se muestra la incidencia de un haz muy estrecho sobre la superficie de un cristal, con un ángulo de incidencia θ . Podemos ver que la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

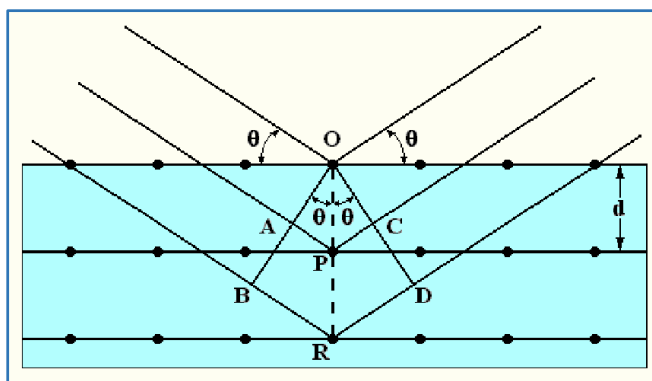


Figura 9. Esquema de difracción de rayos X.

Si la distancia $AP+PC$ es igual a $m\lambda$ (donde m es un número entero y λ es la longitud de onda de la radiación) entonces la radiación dispersada estará en fase con OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Entonces $AP=PC=d\text{sen}\theta$, donde d es la distancia entre los planos del cristal. La condición para interferencia constructiva del haz con el ángulo θ es $m\lambda=2d\text{sen}\theta$, siendo ésta la ecuación de Bragg.

En un difractograma de rayos x para un sólido cristalino, se grafica la intensidad dispersada en función del ángulo 2θ . En estos difractogramas la intensidad es casi cero en la mayor parte del espectro, excepto a ciertos ángulos, donde la intensidad presenta picos altos y agudos: estos son los haces difractados. Para materiales amorfos, los difractogramas se caracterizan por presentar uno o dos picos muy anchos [87].

2.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy), se utiliza para estudiar la superficie de sólidos con una alta amplificación. Al enfocar un haz muy fino de electrones de alta energía sobre la muestra ocasiona la emisión de electrones con una amplia dispersión de energía. Esta emisión es colectada y amplificada, lo que genera entonces una señal eléctrica, la cual se usa para modular la intensidad de un haz de electrones proyectados dentro de un tubo de rayos catódicos (TRC), de esta forma se genera un punto en la pantalla, Figura 10.

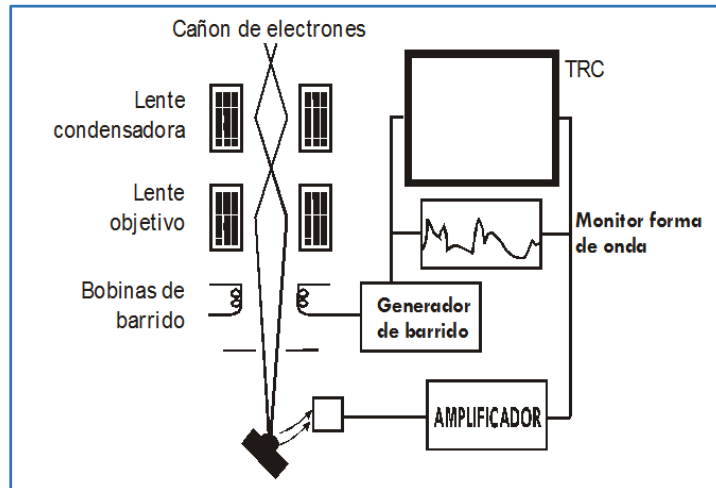


Figura 10. Diagrama a bloques de un microscopio electrónico de barrido.

Para obtener una imagen completa se realiza un barrido sobre un área de la superficie de la muestra, al mismo tiempo que el haz de la pantalla del TRC se barre sobre un patrón geométrico similar. Lo que se observa en la pantalla del TRC es un mapa de las intensidades de las emisiones electrónicas provenientes de la superficie de la muestra. La resolución para este tipo de

instrumentos es limitada por el diámetro del haz electrónico incidente sobre la superficie de la muestra.

La resolución en este tipo de microscopios depende de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento, típicamente este parámetro es de 15 nm. La amplificación está dada por la relación de las longitudes de los lados de la pantalla con los del patrón geométrico del barrido, estos varían desde 20X hasta más de 100,000X [88].

2.3.2.3. Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

En los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtiene emisión de rayos X a partir de un espécimen bombardeado por medio de un haz de electrones enfocados de una manera muy precisa. Esta emisión puede ser utilizada para analizar cuantitativamente con una aproximación y precisión del 1% la composición química que existe en la muestra que está siendo bombardeada, lo cual se hace con accesorios que se pueden adaptar a estos equipos de análisis. Cuando se utiliza el SEM, las emisiones características $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, etc. Son producidas cuando el haz primario de electrones expulsa electrones de los niveles K , L , etc. de los elementos que componen la muestra y esos niveles son llenados por electrones de una capa atómica con mayor energía. La diferencia de energía del electrón que cae de un nivel energético más alto hacia un nivel energético más bajo es compensada con la emisión de un fotón, el cual posee una frecuencia ν característica. Esta frecuencia depende del elemento en cuestión y está dada por la ley de Moseley; $(\nu)^{1/2} \propto Z - C$, donde Z es el número atómico del elemento y C es una constante para cada tipo de línea característica.

Una vez que los elementos constituyentes han sido identificados, la cantidad de cada uno de los elementos puede ser determinada, comparando las intensidades de los rayos x provenientes de la muestra desconocida, con las intensidades de los rayos x de una muestra patrón. Esto es lo que se conoce como análisis cuantitativo.

Para el caso de EDS, el rango completo de longitudes de onda se mide y se despliega simultáneamente como un espectro de intensidad contra energía o longitud de onda. Esto se realiza por medio de un detector de estado sólido, el cual por cada fotón incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos se clasifican, se miden y son contados por una electrónica complicada, la cual proporciona como salida el espectro final. En EDS, existe dificultad técnica para la detección de elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda más larga y estas longitudes de rayos X son fácilmente absorbidas, además de encontrarse fuera del rango de detección de algunos detectores de estado sólido. Un esquema del proceso de EDS para analizar una película delgada sobre un sustrato se muestra en la Figura 11.

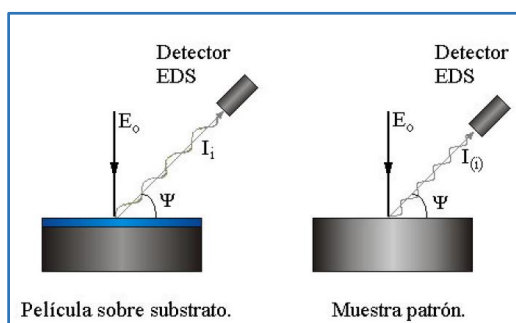


Figura 11. Diagrama de proceso de EDS.

El resultado de la cuantificación es desplegado en un espectro de dispersión de energía en forma de histograma, donde el eje de las ordenadas representa el número de cuentas o la intensidad y el eje de las abscisas, la energía del fotón de rayos emitido generalmente en keV. Con apoyo de patrones y software, se realiza de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los distintos elementos presentes [89, 90].

2.3.2.4. Perfilometría.

Una de las variantes de la Microscopía de Fuerzas ó SPM es cuando consideramos la interacción de una punta de diamante muy aguda con alguna superficie en el régimen repulsivo de fuerzas escaneando la superficie a

analizar en una dimensión para obtener "el perfil" transversal de la misma. A dicho dispositivo se le conoce como Perfilómetro y nos sirve para determinar espesores de películas, rugosidad promedio, tamaño de grano promedio. De hecho el perfilómetro dio al lugar al desarrollo del microscopio de fuerza atómica [91]. Para medir espesor de las muestras, se cubre una parte del sustrato por medio de una máscara, de tal manera que no se deposite material alguno en esa región. De esta forma, se define en la película un escalón entre la zona depositada y la zona cubierta, cuya altura es determinada por el perfilómetro, desplazando la punta de diamante en línea recta sobre la superficie de la muestra, y registrando en todo momento las posiciones verticales de la punta.

2.3.3. Caracterización Eléctrica.

2.3.3.1. Método de cuatro puntas o de Van Der Pauw.

Conocer la resistividad ρ de los materiales es importante para el análisis de las propiedades eléctricas y electrónicas de los dispositivos. Aunque es cuidadosamente controlada en el crecimiento de cristales, esta no es verdaderamente uniforme en el crecimiento en barras o materiales policristalinos (y amorfos). Por ejemplo en semiconductores dopados, no hay una distribución uniforme de los átomos dopantes y por ende la resistividad no es uniforme. La resistividad en el crecimiento epitaxial es generalmente uniforme pues se logra el crecimiento uniforme de macrocristales.

La técnica de Van Der Pauw es utilizada para la determinación de resistividad y portadores de carga en semiconductores. Es llamada también técnica de cuatro puntas o técnica de cuatro esquinas. Por lo general, esta técnica se aplica en muestras en forma de películas delgadas.

El objetivo en el experimento de Van Der Pauw es determinar la densidad de portadores de carga n_s midiendo el voltaje de Hall V_H . Para medir la tensión Hall V_H , una corriente I es forzada a fluir través del par opuesto de contactos 1 y 3 y el voltaje Hall $V_H (= V_{24})$ es medido en par de contactos cruzados restante 2 y 4 (Figura 12).

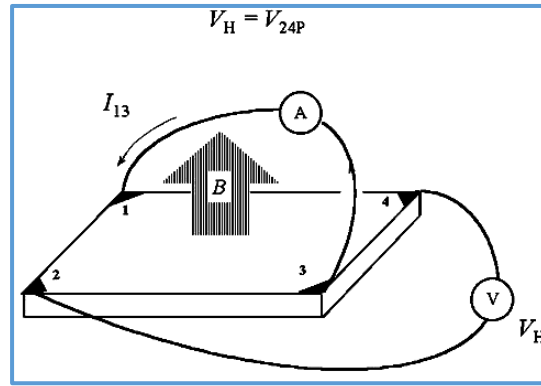


Figura 12. Esquema método de cuatro puntas.

Por otra parte para la resistividad se puede demostrar que existen dos resistencias características RA y RB que se relacionan con la resistencia de la hoja RS a través de la ecuación:

$$\text{Exp} \left[-PI \left(\frac{RA}{RS} \right) \right] + \text{Exp} \left[-PI \left(\frac{RB}{RS} \right) \right] = 1 \text{ -----Ec. 5}$$

Para obtener las dos resistencias características, se aplica una corriente de DC I entre los contactos 1 y 2 y mide el voltaje V 43 desde el contacto 4 al contacto 3. Posteriormente, la misma corriente I para los contactos 2 y 3, y se mide el voltaje V para los contactos 1 y 4.

La resistividad depende de los electrones libres y la densidad de huecos n y p, y la movilidad de los electrones y huecos μ_n y μ_p , de acuerdo a su interacción.

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \text{ -----Ec. 6}$$

La resistividad ρ puede ser calculada a partir de la densidad de portadores y la movilidad. La densidad y movilidad de los portadores generalmente son desconocidas, consecuentemente debemos mirar hacia técnicas de medición alternativas. Los niveles de estas técnicas son desde “sin contacto”, a través de “contacto temporal” hasta “contacto permanente”. Aquí se discutirá a

detalle método de cuatro puntas el cual es un método de “Contacto Permanente”.

El método de cuatro puntas. Es la técnica más común para la medición de la resistividad en semiconductores y en muestras donde la resistividad es irregular. El método de cuatro puntas es una extensión plenamente identificable del método de dos puntas. El método de dos puntas puede ser muy fácil de implementar, porque solo dos puntas se tienen que manipular, pero la interpretación de los datos de la medición es muy difícil. Considere el arreglo del método de dos puntas en la Figura 13. Cada punta se sirve como punta de voltaje o corriente. La resistencia total R_T entre dos puntas está dada por:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_P + 2R_C + 2R_{SP} + R_S \text{ -----Ec. 7}$$

Donde R_P es la resistencia de la punta, R_C es la resistencia de contacto sobre cada punta de metal en contacto con del semiconductor, R_{SP} es a resistencia de propagación debajo de cada punta, y R_S es la resistencia del semiconductor. Nosotros asumimos que R_C y R_{SP} son idénticas para los dos contactos. La resistencia de contacto se incrementa por la punta metálica al entrar en contacto con el semiconductor. La resistencia de propagación abarca desde la resistencia encontrada por la corriente cuando fluye desde la pequeña punta de metal hacia el semiconductor y de desde el semiconductor hacia la punta. R_{SP} es la medida de la resistividad porque típicamente en el método de cuatro puntas $R_{SP} \gg R_S$. Tanto para R_C y R_{SP} no se pueden separar su medición y no se puede calcular con precisión por medio del contacto mecánico de la punta, de manera que ρ no se puede extraer con precisión de la resistencia total. R_P se puede determinar de forma separada poniendo en corto circuito dos puntas y calculando la resistencia.

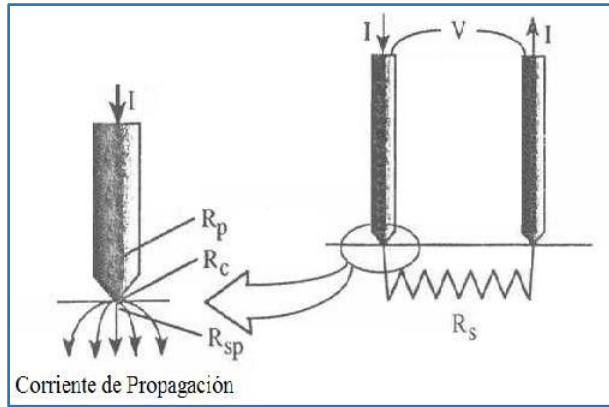


Figura 13. Esquema de método de dos puntas.

La solución de este dilema es usar cuatro puntas. Dos puntas llevan corriente y las otras dos censan el voltaje. El método de cuatro puntas fue propuesto originalmente por Wenner in 1916 para la medición de la resistividad de la tierra. El método de cuatro puntas está referido en geofísica como método de Wenner (“Wenner’s method”). Este fue adoptado para las mediciones de resistividad de películas de semiconductores por Valdés en 1954. Las puntas generalmente son colineales, esto es, colocadas en línea en donde la separación entre punta y punta es la misma, ilustrado en la Figura 14, pero otra configuración de la puntas es posible.

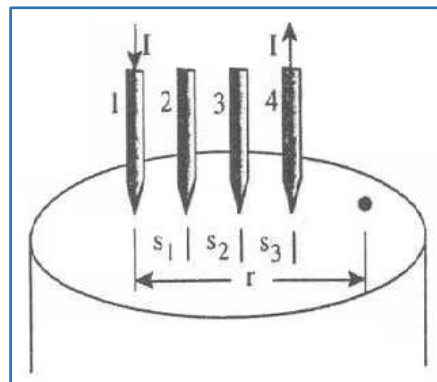


Figura 14. Método de cuatro puntas colineal.

El utilizar cuatro puntas es una importante ventaja sobre las dos puntas. Aunque las puntas de corriente sin movimiento tienen contacto y resistencia de propagación asociada a ellas, y esto no ocurre en las dos puntas de voltaje puesto que el voltaje de cualquiera de las dos puntas es medida por medio de

un potenciómetro, el cual no dibuja una corriente en todas ellas, o también por la alta impedancia del voltímetro, donde se dibuja una pequeña corriente. Las resistencias parasitarias R_c , R_p , y R_{sp} son insignificantes en cualquier caso porque la caída de voltaje que las atraviesa es insignificamente pequeña debido a la pequeña corriente que fluye a través de ellas. Estas técnicas de medición de cuatro contactos son frecuentemente referidas en las técnicas de Kelvin (“Kelvin techniques”) [1, 92].

Efecto Hall.

Si una corriente eléctrica fluye a través de un conductor situado en un campo magnético, éste campo ejerce una fuerza transversal sobre los portadores de cargas móviles, que tiende a empujarlas hacia un lado del conductor Figura 15. La acumulación de cargas en los lados del conductor, equilibrará esta influencia magnética, produciendo un voltaje medible entre los dos lados del conductor. La presencia de este voltaje transversal medible se llama efecto Hall en honor de E. H. Hall que lo descubrió en 1879. El efecto Hall está dado por:

$$V_H = \frac{IB}{ned} \text{ -----Ec. 8}$$

Donde I es la corriente que pasa a través de la muestra, B es el campo magnético (0,55 T), n es la densidad de movilidad de carga, e es la carga del electrón y d es el grosor de la muestra. La resistencia R_1 sirve para limitar la corriente del circuito.

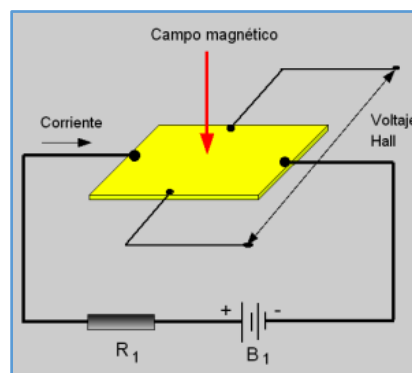


Figura 15. Esquema Efecto Hall.

2.4. Diseño y análisis de experimentos.

2.4.1. Bases.

En el campo de la industria es frecuente hacer experimentos o pruebas con la intención de resolver un problema o comprobar una idea (conjetura, hipótesis); por ejemplo, hacer algunos cambios en los materiales, métodos o condiciones de operación de un proceso, probar varias temperaturas en una máquina hasta encontrar la que da el mejor resultado o crear un nuevo material con la intención de lograr mejoras o eliminar algún problema [93].

En un sentido literal, un experimento es una prueba. En una perspectiva más formal, un experimento puede definirse como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida [94].

Los métodos del diseño experimental han encontrado amplia aplicación en diversas disciplinas. De hecho, la experimentación puede considerarse parte del proceso científico y uno de los medios para conocer el funcionamiento de sistemas y procesos. En general, el aprendizaje ocurre a través de una serie de actividades del proceso y después se usa la información del experimento para establecer nuevas conjeturas, lo que lleva a nuevos experimentos, y así sucesivamente.

El diseño experimental es una herramienta de importancia fundamental en el ámbito de la ingeniería para mejorar el desempeño de un proceso de manufactura. También tiene aplicaciones en el desarrollo de procesos nuevos. La aplicación de las técnicas del diseño experimental en las fases iniciales del desarrollo de un proceso puede redundar en

1. Mejorar en el rendimiento del proceso.
2. Variabilidad reducida y conformidad más cercana con los requerimientos nominales o proyectados.
3. Reducción del tiempo de desarrollo.
4. Reducción de los costos globales.

Los métodos del diseño experimental desempeñan también un papel importante en las actividades del diseño de ingeniería, donde se desarrollan productos nuevos y se hacen mejoramientos en los productos existentes. Entre las aplicaciones del diseño experimental en el diseño de ingeniería se encuentra:

1. La evaluación y comparación de configuraciones de diseños básicos.
2. La evaluación de materiales alternativos.
3. La selección de los parámetros del diseño para que el producto tenga un buen funcionamiento en una amplia variedad de condiciones de campo.
4. La determinación de los parámetros clave del diseño del producto que afectan el desempeño del mismo.

El uso del diseño y análisis de experimentos en estas áreas puede redundar en productos cuya fabricación sea más sencilla, en productos que tengan un desempeño y confiabilidad de campo mejorados, en costos de producción más bajos y en tiempos más cortos para el desempeño y desarrollo del producto.

Los tres principios básicos del diseño experimental son la realización de réplicas, la aleatorización y la formulación de bloques. Por realización de réplicas se entiende la repetición del experimento básico. Por aleatorización se entiende que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizarán las corridas o ensayos individuales del experimento se determinan al azar. La formación de bloques es una técnica de diseño que se utiliza para mejorar la precisión de las comparaciones que se hacen entre los factores de interés. Muchas veces la formulación de bloques se emplea para reducir o eliminar la variabilidad transmitida por factores perturbadores; es decir, aquellos factores que pueden influir en la respuesta experimental pero en los que no hay un interés específico.

Lo que se ha dicho hasta el momento también es válido en el campo de la investigación científica o aplicada, ya que a fin de cuentas, el objetivo es generar nuevas ideas y mejores respuestas a las interrogantes del investigador sobre el objeto de estudio.

El objetivo de los métodos estadísticos es lograr que el proceso de generar conocimiento y aprendizaje sea lo más eficiente posible. En este proceso, que ha demostrado ser secuencial, interactúan dos polos (véase Figura 16), por un lado están la teoría, los modelos, las hipótesis, las conjeturas y los supuestos; por el otro, están la realidad, los hechos, los fenómenos, la evidencia y los datos. Así, como lo comenta Box et al., una hipótesis inicial lleva a un proceso de deducción en el que las consecuencias derivadas de la hipótesis pueden ser comparadas con los datos. Cuando las consecuencias y los datos no corresponden, entonces la discrepancia puede llevar a un proceso de inducción, en el cual se modifica la hipótesis original. De esta manera inicia un segundo ciclo de la interacción de teoría y datos, en el cual las consecuencias de la hipótesis modificada son comparadas con los datos (los viejos y los que se obtengan en este nuevo ciclo); esto puede llevar a futuras modificaciones y a la obtención de conocimiento.

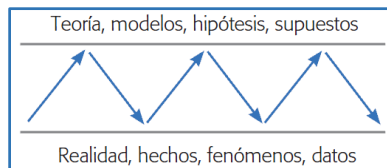


Figura 16. Proceso interactivo de la experimentación.

2.4.2. Etapas en el diseño de experimentos.

Un aspecto fundamental del diseño de experimentos es decidir cuáles pruebas o tratamientos se van a realizar y cuántas repeticiones de cada uno se requieren, de manera que se obtenga la máxima información al mínimo costo posible. El arreglo formado por los diferentes tratamientos que serán corridos, incluyendo las repeticiones, recibe el nombre de matriz de diseño o sólo diseño.

Para que un estudio experimental sea exitoso es necesario realizar, por etapas, diferentes actividades. En este sentido, la etapa más importante y a la que se le debe dedicar mayor tiempo es la planeación. A continuación se

describen de manera breve las etapas del diseño de experimentos con objeto de dar una visión global de lo que implica su correcta aplicación.

Planeación y realización.

1. Entender y delimitar el problema u objeto de estudio. En la etapa de planeación se deben hacer investigaciones preliminares que conduzcan a entender y delimitar el problema u objeto de estudio, de tal forma que quede claro qué se va a estudiar, por qué es importante y, si es un problema, cuál es la magnitud del mismo.
2. Elegir la(s) variable(s) de respuesta que será medida en cada punto del diseño y verificar que se mide de manera confiable. La elección de esta(s) variable(es) es vital, ya que en ella se refleja el resultado de las pruebas. Por ello, se deben elegir aquellas que mejor reflejen el problema o que caractericen al objeto de estudio. Además, se debe tener confianza en que las mediciones que se obtengan sobre esas variables sean confiables.
3. Determinar cuáles factores deben estudiarse o investigarse, de acuerdo a la supuesta influencia que tienen sobre la respuesta. No se trata de que el experimentador tenga que saber a priori cuáles factores influyen, puesto que precisamente para eso es el experimento, pero sí de que utilice toda la información disponible para incluir aquellos que se considera que tienen un mayor efecto.
4. Seleccionar los niveles de cada factor, así como el diseño experimental adecuado a los factores que se tienen y al objetivo del experimento. Este paso también implica determinar cuántas repeticiones se harán para cada tratamiento, tomando en cuenta el tiempo, el costo y la precisión deseada.
5. Planear y organizar el trabajo experimental. Con base en el diseño seleccionado, organizar y planear con detalle el trabajo experimental, por ejemplo, las personas que van a intervenir, la forma operativa en que se harán las cosas, etc.

6. Realizar el experimento. Seguir al pie de la letra el plan previsto en la etapa anterior, y en caso de algún imprevisto, determinar a qué persona se le reportaría y lo que se haría.

Análisis.

En esta etapa no se debe perder de vista que los resultados experimentales son observaciones muestrales, no poblacionales. Por ello, se debe recurrir a métodos estadísticos inferenciales para ver si las diferencias o efectos muestrales (experimentales) son lo suficientemente grandes para que garanticen diferencias poblacionales (o a nivel proceso). La técnica estadística central en el análisis de los experimentos es el llamado análisis de varianza ANOVA (acrónimo en inglés).

Interpretación.

Aquí, con el respaldo del análisis estadístico formal, se debe analizar con detalle lo que ha pasado en el experimento, desde contrastar las conjeturas iniciales con los resultados del experimento, hasta observar los nuevos aprendizajes que sobre el proceso se lograron, verificar supuestos y elegir el tratamiento ganador, siempre con apoyo de las pruebas estadísticas.

Control y conclusiones finales.

Para concluir el estudio experimental se recomienda decidir qué medidas implementar para generalizar el resultado del estudio y para garantizar que las mejoras se mantengan. Además, es preciso organizar una presentación para difundir los logros [93].

2.4.3. Diseños Factoriales.

Los diseños factoriales son los más eficientes para experimentos en los que intervienen dos o más factores. El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. Por ejemplo, uno de los objetivos particulares más importantes que en ocasiones tiene un diseño factorial es

determinar una combinación de niveles de los factores en la que el desempeño del proceso sea mejor.

Dentro de los diseños factoriales existen 5 tipos: el diseño factorial de dos factores, el diseño factorial general, el diseño factorial 2^k , el diseño factorial 3^k y los diseños factoriales fraccionados [94]. Para el presente trabajo, se empleara un diseño factorial general, ya que es el que mejor se ajusta al modelo. Puesto que se tienen más de dos factores (tres) con diferentes niveles en cada uno de ellos (Temperatura: 3 niveles, Porcentaje de dopante: 4 niveles y Razón de Molaridad: 3 niveles). Los diseños factoriales 2^k y 3^k , consideran k factores pero con 2 y 3 niveles en cada factor respectivamente, por lo que no se pueden emplear para este caso. Por último, el diseño factorial fraccionado se emplea cuando la cantidad de factores es mayor a 6 y se quiere reducir de manera importante el número de tratamientos experimentales, pero que al mismo tiempo se pierda el mínimo de información valiosa, pero en este caso solo se tienen tres factores.

Ahora bien, los factores pueden ser de tipo cualitativo (máquinas, tipos de material, operador, la presencia o ausencia de una operación previa, etc.), o de tipo cuantitativo (temperatura, humedad, velocidad, presión, etc.). Para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos. Con el diseño factorial completo se corren aleatoriamente todas las posibles combinaciones que pueden formarse con los niveles de los factores a investigar.

Por ejemplo, si el factor A tiene a niveles y el factor B tiene b niveles, cada réplica contiene todas las ab combinaciones de los tratamientos. Cuando los factores están incluidos en un diseño factorial, es común decir que están cruzados.

Los valores absolutos (sin importar el signo) de los efectos principales y del efecto de interacción son una medida de importancia de su efecto sobre la variable de respuesta. Sin embargo, como se tienen estimaciones muestrales,

para saber si los efectos son estadísticamente significativos (diferentes de cero) se requiere el análisis de varianza (ANOVA) [93, 94].

2.4.3.1. Diseños factoriales con dos factores.

Los tipos más simples de diseños factoriales incluyen únicamente dos factores o conjuntos de tratamientos.

Considere los factores A y B con a y b ($a, b \geq 2$) niveles de prueba, respectivamente. Con ellos se puede construir el arreglo o diseño factorial $a \times b$, el cual consiste en $a \times b$ tratamientos. Algunos casos particulares de uso frecuente son: el factorial 2^2 , el factorial 3^2 y el factorial 3×2 . Se llama réplica a cada corrida completa del arreglo factorial. Los diseños factoriales que involucran menos de cuatro factores por lo regular se corren replicados para tener la potencia necesaria en las pruebas estadísticas sobre los efectos de interés. Si se hacen n réplicas, el número total de corridas experimentales es $n(a \times b)$.

Las observaciones de un experimento factorial puede describirse con un modelo. Hay varias formas de escribir el modelo de un experimento factorial. El modelo de los efectos es.

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{array} \right. \quad (A)$$

Donde μ es el efecto promedio global, τ_i es el efecto del nivel i -ésimo del factor A de los renglones, β_j es el efecto del nivel j -ésimo del factor B de las columnas, $(\tau\beta)_{ij}$ es el efecto de la interacción entre τ_i y β_j , y ε_{ijk} es un componente del error aleatorio.

En el diseño factorial de dos factores, los factores (o tratamientos) de los renglones y las columnas, A y B, son de igual interés. El interés se encuentra en probar hipótesis acerca de la igualdad de los efectos de los tratamientos de los renglones.

$H_0 = \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$
 $H_1 = \text{al menos una } \tau_i \neq 0$
H₀ hipótesis nula. **H₁** hipótesis alternativa.

Y de la igualdad de los efectos de los tratamientos de las columnas, por ejemplo,

$H_0 = \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0$
 $H_1 = \text{al menos una } \beta_j \neq 0$

También existe interés en determinar si los tratamientos de los renglones y las columnas interactúan. Por lo tanto, también querría probarse.

$H_0 = (\tau\beta)_{ij} = 0$
 $H_1 = \text{al menos una } (\tau\beta)_{ij} \neq 0$

2.4.3.2. Diseño factorial general.

Los resultados del diseño factorial de dos factores puede ampliarse al caso general en que hay a niveles del factor A, b niveles del factor B, c niveles del factor C, etc., dispuestos en un experimento factorial. En general, habrá $abc \dots n$ observaciones totales si se hacen n réplicas del experimento completo.

Modelo de varianza de tres factores:

$$y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, c \\ l = 1, 2, \dots, n \end{array} \right.$$

(B)

Donde μ es el efecto promedio global, τ_i es el efecto del nivel i -ésimo del factor A de los renglones, β_j es el efecto del nivel j -ésimo del factor B de las columnas, γ_k es el efecto del nivel k -ésimo del factor C de las columnas, $(\tau\beta)_{ij}$ es el efecto de la interacción entre τ_i y β_j , $(\tau\gamma)_{jk}$ es el efecto de la interacción entre τ_i y γ_k , $(\beta\gamma)_{jk}$ es el efecto de la interacción entre γ_k y β_j , $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$ es el efecto de la interacción entre τ_i , β_j , γ_k y ε_{ijkl} es un componente del error aleatorio.

Capítulo 3. DETALLES EXPERIMENTALES.

3.1. Sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico.

En la Figura 17 muestra un esquema del sistema de RPU empleado en el presente trabajo para crecer las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

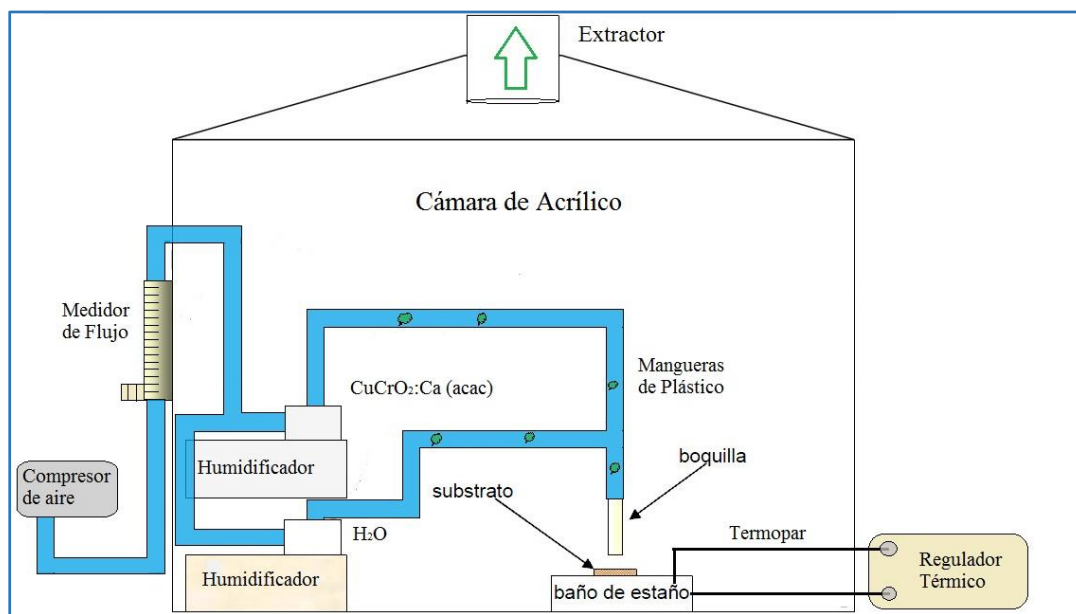


Figura 17. Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado en el presente trabajo.

El sistema consiste en las siguientes partes:

- ❑ Un compresor o un cilindro a alta presión de aire para proveer el gas de arrastre.
- ❑ Dos medidores de flujo, para regular el gasto del gas de arrastre.
- ❑ Dos generadores ultrasónicos comerciales, que operan a 0,8MHz y a 1,6MHz.
- ❑ Recipientes contenedores de la solución de partida así como del agua des-ionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).
- ❑ Mangueras para transportar el aerosol a la zona de pirólisis.
- ❑ Una boquilla de vidrio que conduce el aerosol a la superficie del sustrato.
- ❑ Substratos sobre los cuales se depositan las películas.

- ❏ Un contenedor de acero el cual contiene al estaño fundido y sirve para elevar la temperatura del sustrato.
- ❏ Un controlador de temperatura para mantener la temperatura del sustrato a la deseada con una incertidumbre de ± 1 °C.
- ❏ Un termopar tipo K que mide la temperatura del estaño fundido y es el dispositivo de retroalimentación del controlador de temperatura.
- ❏ Una cámara de acrílico, donde se encuentran, los humidificadores, las mangueras, el baño de estaño, la boquilla y el termopar.
- ❏ Una campana cuya función es extraer los gases tóxicos generados en la reacción pirolítica.

3.2. Materiales Fuente.

Los materiales fuente son los compuestos químicos a partir de los cuales se obtiene la solución química de la que se obtiene el aerosol que se rocía sobre el sustrato caliente para obtener la película.

3.2.1. Solutos.

Para obtener las películas de óxido de cobre cromo impurificadas con calcio ($\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$), se empleó acetilacetonato de cobre ($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), acetilacetonato de cromo ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), y acetilacetonato de calcio ($\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$), adquiridos de la marca Sigma-Aldrich, en forma de polvo.

El acetilacetonato de cobre, tiene un peso molecular de 261,76 g/mol, un punto de ebullición de 288 °C y tiene una pureza $\geq 99,99\%$. Su representación esquemática se muestra en la Figura 18.

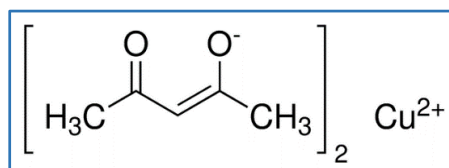


Figura 18. Representación esquemática del Cu (acac).

El acetilacetonato de cromo, tiene un peso molecular de 349,32 g/mol, un punto de ebullición de 340 °C y tiene una pureza $\geq 99,99\%$. Su representación esquemática se muestra en la Figura 19.

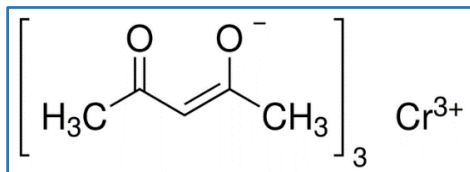


Figura 19. Representación esquemática del Cr (acac).

Acetilacetonato de calcio, tiene un peso de 238,301 g/mol, con punto de fusión de 270 °C y una pureza de 99,99%. Su esquema se representa en la Figura 20.

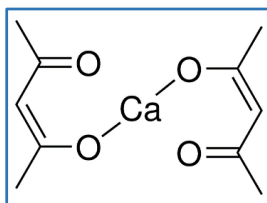


Figura 20. Representación esquemática del Ca (acac).

3.2.2. Solvente.

Para disolver el óxido de cobre cromo impurificado con calcio se utilizó como solvente dimetilformamida (N,N-DMF), cuya fórmula química es C_3H_7NO , su punto de ebullición es de 153 °C, tiene una viscosidad de 0,80 mPas y tiene una densidad de 0,95 g/cm³. Este compuesto fue utilizado como solvente ya que se obtiene una muy buena disolución de los solutos empleados [83]. Su esquema está representado en la Figura 21.

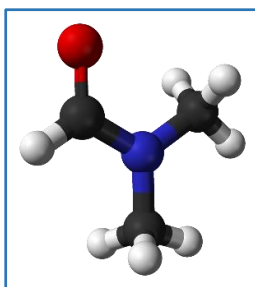


Figura 21. Esquema del N,N-Dimetilformamida.

3.3. Condiciones de Depósito.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las propiedades de las películas dependen de las condiciones de depósito de las mismas, en este caso las condiciones de depósito mediante la técnica de RPU.

En la Tabla 2 se muestran las condiciones de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$, las variables que se deben controlar en RPU son: Molaridad, temperatura de depósito, porcentaje de dopante, gasto de aire, distancia boquilla-substrato y el gas de arrastre empleado. En este caso 3 de estos parámetros variaron y todos los demás permanecieron constantes para todas las muestras.

Tabla 2. Condiciones de depósito de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

Molaridad (Mol)	Temperatura de Depósito (°C)	Razón Cu/Cr	Porcentaje de Dopante (%)	Gasto de Arrastre (LPM)	Distancia boquilla-Substrato (cm)	Gas de arrastre
0,0083	400	1:1	0	10	1,5	Aire
	475	1:2	4			
	550	2:1	8			
			16			

Los parámetros que permanecieron constantes para todas las corridas fueron: molaridad, gasto de arrastre, la distancia boquilla-substrato y el gas de arrastre, tal y como se puede observar en la tabla anterior.

Por otra parte, los parámetros que variaron son: temperatura de depósito (tres niveles), razón Cu/Cr (tres niveles) y porcentaje de dopante (cuatro niveles).

Hay que destacar que todas las muestras, son con adición de agua desionizada ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) esto con la finalidad de aumentar la transmitancia en las mismas.

Los substratos empleados fueron de dos tipos, vidrio Corning (1cm x 1cm) y obleas de silicio (1cm x 1cm). La finalidad de emplear dos tipos de substrato fue determinar con más precisión la composición química de las muestras con Ca^{2+} .

3.4. Limpieza de Substratos.

Después de ser cortados los sustratos en las dimensiones requeridas (1cm^2) y para evitar la presencia de sales iónicas y grasa en ellos, éstos fueron sometidos al siguiente procedimiento de limpieza:

- ❑ Inmersión en acetona por un lapso de tiempo de 3 a 5 min.
- ❑ Inmersión en etanol por un lapso similar al anterior.
- ❑ Se coloca en baño ultrasónico por un tiempo de 5 min.
- ❑ Enjuague con agua des-ionizada.
- ❑ Secado con pistola de aire caliente o nitrógeno a alta presión previo al depósito.

3.5. Equipos Empleados para la Caracterización de las Muestras.

3.5.1. Caracterización Óptica.

3.5.1.1. Elipsometría.

Se utilizó un elipsómetro de longitud de onda fija de la marca Gaertner Scientific Corporation, modelo LSE Stokes. El elipsómetro emplea una luz láser de 6328 \AA de He-Ne, con un diámetro de 1 mm , y a un ángulo de incidencia fijo de 70° . El elipsómetro es capaz de medir espesores desde 0 hasta 60 k\AA y tiene la posibilidad de medir máximo 4 subcapas contenidas en una muestra. El elipsómetro presenta una precisión y repetibilidad de $\pm 1 \text{ \AA}$. La determinación del índice de refracción la realiza con una precisión de $\pm 0,002 \text{ \AA}$. El equipo se encuentra conectado a través de una PC y las mediciones se ejecutan a través del programa LGEMP 4, corriendo bajo un ambiente Windows. En la Figura 22 se muestra el equipo empleado.

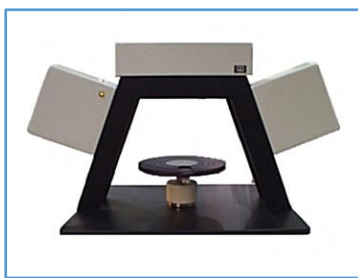


Figura 22. Elipsómetro de onda fija.

3.5.1.2. Espectroscopia de Ultravioleta Visible.

Se utilizó un espectrofotómetro de ultravioleta visible de la marca Varian modelo Cary 50 Conc. El espectrofotómetro utiliza una lámpara de flash de Xenón, cubriendo un rango de longitud de onda desde 190 nm y hasta 1100 nm en un tiempo máximo de 3 segundos. El espectrofotómetro está conectado desde una PC. El equipo se muestra en la Figura 23.



Figura 23. Espectrofotómetro de Uv-Vis.

3.5.2. Caracterización Estructural.

3.5.2.1. Difracción de rayos X.

Se utilizó un difractómetro de rayos X de la marca Siemens, modelo D5000. Usando la radiación K_{α} del Cu (0,15406 nm). El tubo de rayos X del difractómetro opera con un voltaje de 40 kV/40 mA. El barrido en 2θ cubre un margen de 0 a 100 °, con la capacidad de trabajar a ángulo rasante (1 - 3°). La Figura 24 muestra este modelo, para obtener patrones de difracción.



Figura 24. Difractómetro de rayos X.

3.5.2.2. Microscopia Electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca JEOL, modelo JSM-6390LV. El microscopio puede operar en condiciones de alto y bajo vacío. En el modo de alto vacío posee una resolución de 3nm a 30 kV. En el modo de bajo vacío la resolución es de 4 nm a 30 kV. El instrumento opera con un voltaje de aceleración desde 0,5 y hasta 30 kV. Las ampliaciones alcanzadas van desde 5X y hasta 300.000X, utilizando un filamento de tungsteno (W). En la Figura 25 se muestra el equipo empleado.



Figura 25. Microscopio electrónico de barrido.

3.5.2.3. Espectroscopia por dispersión de energía

Se empleó un espectrómetro de rayos X dispersados (EDX), Inca X-sight de la marca Oxford Inst., modelo 7582. El espectrómetro posee una resolución de 137 eV. Este se encuentra dentro del microscopio electrónico de barrido mencionado (Figura 25), operado desde una PC.

3.5.2.4. Perfilometría

Se utilizó un perfilómetro de superficie de la marca Veeco, modelo Dektak³. El perfilómetro realiza barridos con una extensión desde 50 micrómetros y hasta 30 mm. El rango vertical es desde 100 Å y hasta 655 kÅ, con una resolución de ± 10 Å. El perfilómetro posee una punta (stylus) de diamante con un radio de curvatura de 12,5 micrómetros. El perfilómetro tiene además una cámara de amplificación de hasta 90X para verificar el posicionamiento de la muestra. Todas las medidas que se ejecutan en el perfilómetro están

automatizadas mediante el software del equipo, acoplado a una PC (Figura 26).

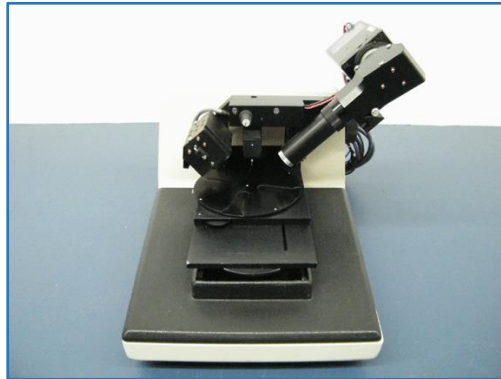


Figura 26. Perfilómetro empleado en el presente trabajo.

3.5.3. Caracterización Eléctrica.

3.5.3.1. Método de las cuatro puntas.

Se utilizó un sistema de medición Hall Ecopia HMS-3000 de la marca Bridge Technology. El HMS-3000 emplea un imán permanente de 0,55 T de 30 mm, teniendo la capacidad de registrar valores de resistividad de 10^{-4} a 10^7 Ohm-cm, empleando un rango de corriente de entre 1 nA-20 mA, con rangos de movilidad entre 2 a 10^7 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$. Registrando una densidad de portadores de 10^7 a 10^{21} cm^{-3} . El HMS-3000 es operado por medio de una interfaz hacia una PC. El sistema cuenta con una configuración de cuatro puntas, las cuales se soldán con una aleación In-Sn.



Figura 27. (a) Sistema de Efecto Hall y (b) Porta muestras, empleado en el sistema.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Caracterización Óptica.

4.1.1. Elipsometría.

En la Tabla 3 se muestran los valores del índice de refracción medidos en las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$, depositadas sobre vidrio Corning. Esta tabla muestra valores para todas las razones de depósito (R1:1, R2:1 y R1:2), con 0% de Ca^{2+} como dopante a las tres diferentes temperaturas de depósito. De igual manera los datos se representan en la Figura 28.

Tabla 3. Índice de refracción para las películas de CuCrO_2 .

T_d (°C)	1:1	2:1	1:2
400	$2,776 \pm 0,007$	$2,388 \pm 0,004$	$2,187 \pm 0,008$
475	$2,217 \pm 0,013$	$1,978 \pm 0,014$	$2,212 \pm 0,015$
550	$2,105 \pm 0,009$	$1,865 \pm 0,006$	$2,102 \pm 0,005$

Cabe recordar que todas las muestras son con adición de agua des-ionizada (18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) y se utilizó aire como gas de arrastre, con un gasto de 10 LPM y una molaridad de 0,0083 Mol.

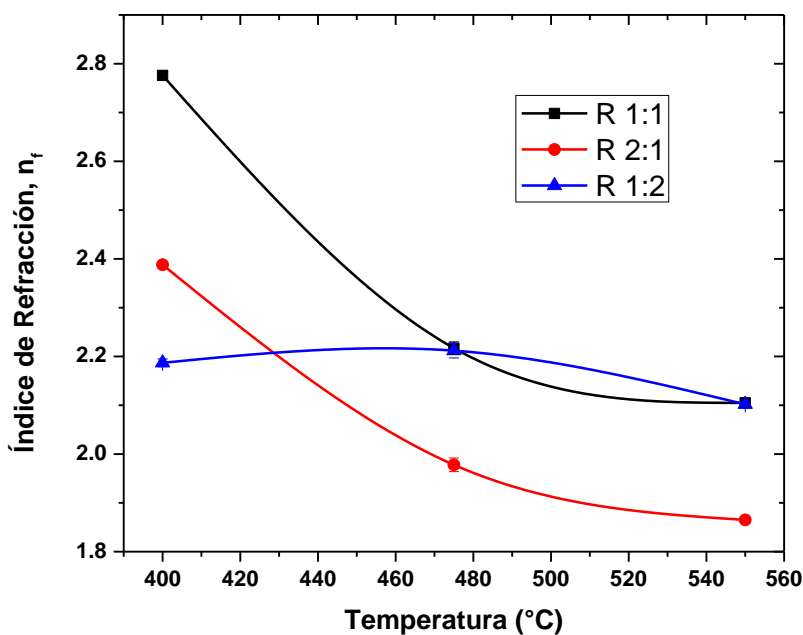


Figura 28. Índice de Refracción para todas las razones Cu/Cr.

Las películas tienden a disminuir su índice de refracción conforme la temperatura de depósito aumenta, para aquellas cuya razón es 1:1 y 2:1, aunque las películas con una relación de 1:2 se mantienen en un intervalo muy cercano, Figura 28. El índice alcanza un valor máximo de 2,776 a una temperatura de 400 °C para las muestras con una relación 1:1, y disminuye a 550 °C. Este mismo fenómeno se muestra en las películas con una relación de 2:1, con un valor máximo de 2,388 a 400 °C y disminuye hasta 1,865 a una temperatura de 550 °C. Por último, las muestras con una relación 1:2, tienen un valor de 2,187 a 400 °C, mientras que a 550 °C se tiene un índice de 2,102, un valor muy parecido, pero menor.

Los índices de refracción son comparables con algunos trabajos reportados en la literatura anteriormente. Por ejemplo Da Li et al. [51] reportaron un índice de entre 1,92 a 2,5.

También se midieron índices para las muestras con relación 1:1 con los 4 niveles de dopante, la Tabla 4 muestra los valores obtenidos por el elipsómetro.

Tabla 4. Índice de refracción de películas con relación 1:1 para todos los porcentajes de dopante.

CuCrO₂:Ca²⁺ Relación 1:1				
T_d (°C)	0% Ca²⁺	4% Ca²⁺	8% Ca²⁺	16% Ca²⁺
400	2,776 ± 0,007	2,947 ± 0,026	2,451 ± 0,018	2,574 ± 0,038
475	2,217 ± 0,013	2,447 ± 0,034	1,998 ± 0,025	2,221 ± 0,117
550	2,105 ± 0,009	2,146 ± 0,011	2,361 ± 0,019	2,266 ± 0,025

La Figura 29 muestra el comportamiento de los valores del índice de refracción para las muestras con relación 1:1, con todos los porcentajes de Ca²⁺ como dopante.

En ellas se puede ver un comportamiento similar a los anteriores disminuyendo cuando la temperatura de depósito aumenta, esto podría ser debido a que a 400 °C no se alcanzan a descomponer completamente los solutos de la muestra y conforme aumenta la temperatura el proceso de CVD

es más eficiente por lo que se tienen mejores resultados. También, como se verá más adelante, a 400 °C se tiene mayor concentración de Cu^+ , y considerando que el Cu_2O tiene un índice de refracción alto (2,551) se puede concluir que es esta la principal razón por la que se tienen valores altos de índice de refracción [14].

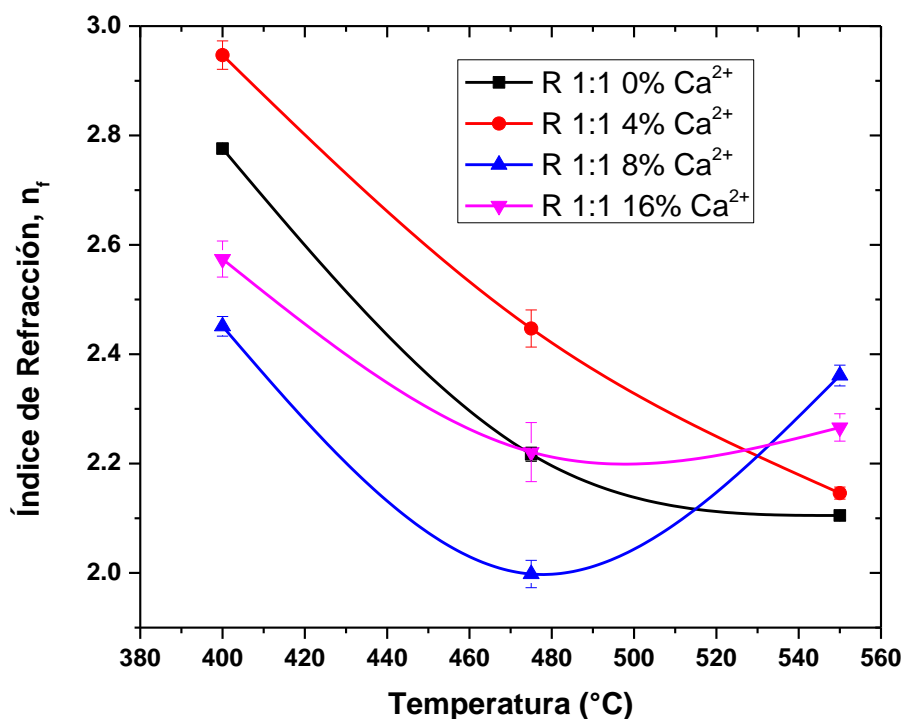


Figura 29. Índice de refracción de muestras con relación 1:1 con los 4 niveles de dopante.

Como ya se mencionó se tiene una tendencia para valores bajos de dopante (0%, 4% y 16%) similar a las anteriores, es decir, cuando la temperatura aumenta el índice de refracción disminuye. Aunque para el valor de 8% de Ca^{2+} el índice disminuye de 400 °C a 475 °C pero aumenta nuevamente en 550 °C.

Por otra parte, el grosor de las películas fue determinada por elipsometría así como por perfilometría, dando un promedio de $1546 \pm 282 \text{ \AA}$ para muestras con relación 1:1, con relación 2:1 fue de $2472 \pm 187 \text{ \AA}$ y para la razón 1:2 el grosor fue de $1203 \pm 147 \text{ \AA}$.

4.1.2. Uv – Vis.

Se muestran a continuación los espectros de Uv – Vis de las muestras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ que fueron depositadas. En la Figura 30 se muestran los espectros de las relaciones 1:1, 2:1 y 1:2 con una temperatura de depósito de $475\text{ }^\circ\text{C}$ con 0% de Ca^{2+} como impurificante.

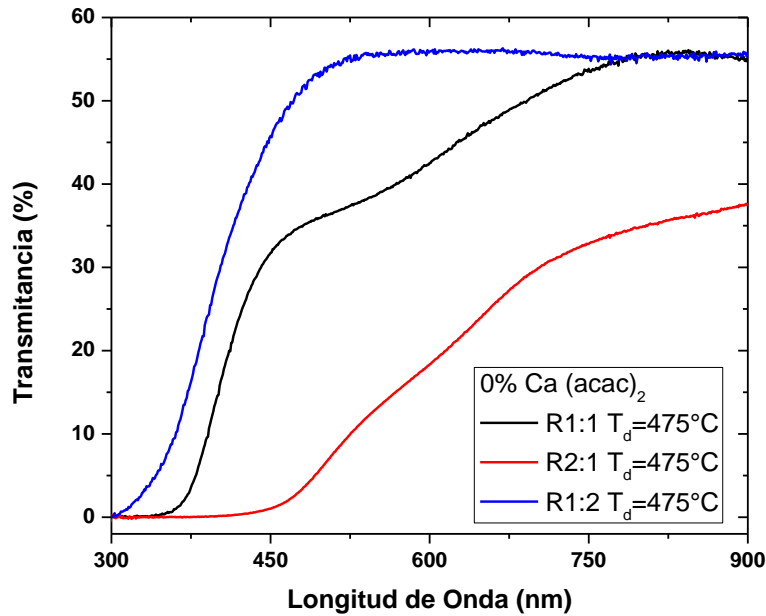


Figura 30. Espectro de transmittancia de las muestras de CuCrO_2 con todas las relaciones Cu/Cr a $475\text{ }^\circ\text{C}$ como temperatura de depósito.

En los espectros se aprecia claramente que las muestras con relación 1:2 de Cu/Cr son más transparentes que las de 1:1 y 2:1. Aunque la transmittancia de todas es inferior a 60% en el rango visible (450nm – 750nm). También se puede observar que la relación 2:1 es donde se tiene la menor transmittancia con menor al 30%, esto podría ser debido a que se tiene mayor cantidad de Cu^+ en las muestras por lo que son más oscuras lo cual evita el paso de la luz visible [11].

Por otra parte, el ancho de banda prohibida fue determinada midiendo la absorbancia de las muestras. La relación entre el coeficiente de absorción α y la energía de incidencia del fotón $h\nu$ se puede escribir como:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \text{-----Ec. 9}$$

Donde A es una constante, E_g es la banda prohibida del material, $h\nu$ en la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción [51]. $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ son graficados para determinar el valor de la banda prohibida de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$. Mediante el software Origin Graph se puede determinar el ancho de banda.

En la Figura 31 se muestra la gráfica donde se determina la banda prohibida de las películas depositadas a 475°C con 0% de Ca^{2+} y todas las relaciones de Cu/Cr .

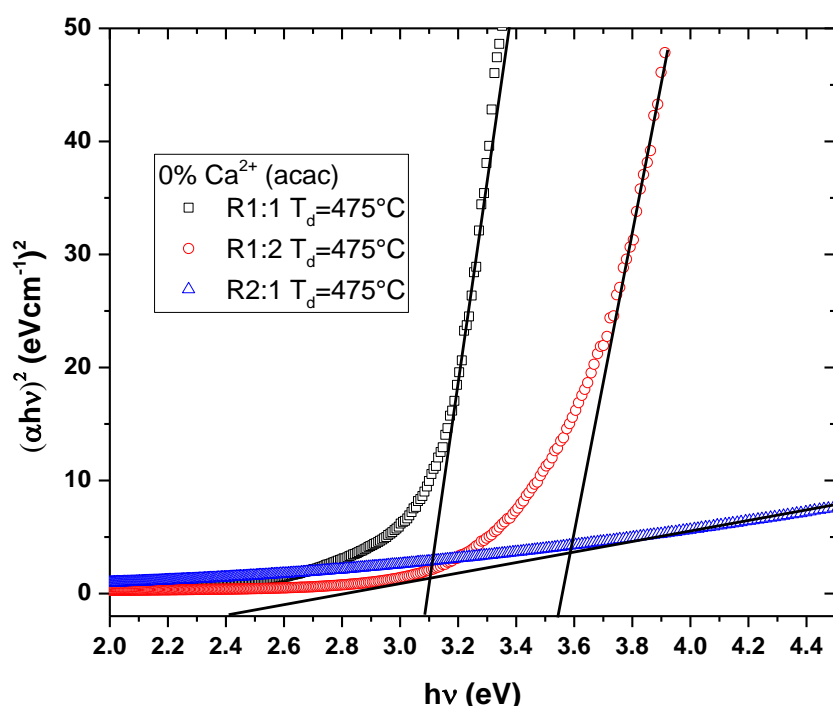


Figura 31. Banda prohibida de muestras con todas las relaciones Cu/Cr .

Se puede observar que para una relación 1:1 el ancho de la banda prohibida es de 3,10 eV, para las muestras con relación Cu/Cr 1:2 el ancho es mayor con un valor de 3,54 eV, lo cual indica que las muestras con esta relación son más transparentes. Por último la relación 2:1, muestra un ancho de banda de 2,42 eV lo que indica que las muestras con esta relación absorben mucha más luz comparadas con las otras dos relaciones por lo que las películas son mucho más opacas.

La razón por la cual se adicionó agua des-ionizada a las muestras fue para mejorar las propiedades ópticas de las mismas. Con el fin de comprobar esto, se hicieron mediciones en muestras donde no se le adicionó agua, con temperatura de depósito de 475 °C y un 4% Ca (acac) como impurificante, con una relación Cu/Cr de 1:1, estas condiciones debido a que son las muestras con mejores propiedades para un TCO como se verá más adelante, Figura 32.

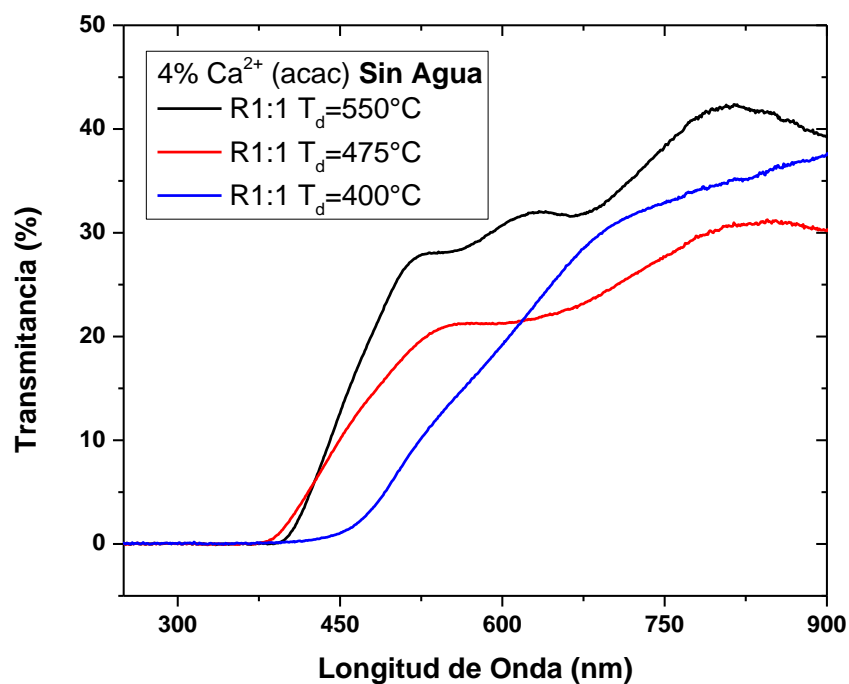


Figura 32. Espectro de transmittancia de muestras sin adición de agua des-ionizada en películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

Como se puede ver, el porcentaje de luz transmitida es muy baja, menor al 35% en el espectro visible, por lo que se comprueba que la adición de agua mejora la calidad óptica de las películas al hacerlas más transparentes en las tres temperaturas de depósito.

Los espectros de la relación 1:1 sin contenido de Ca^{2+} para las todas las temperaturas de síntesis se muestran en la Figura 33.

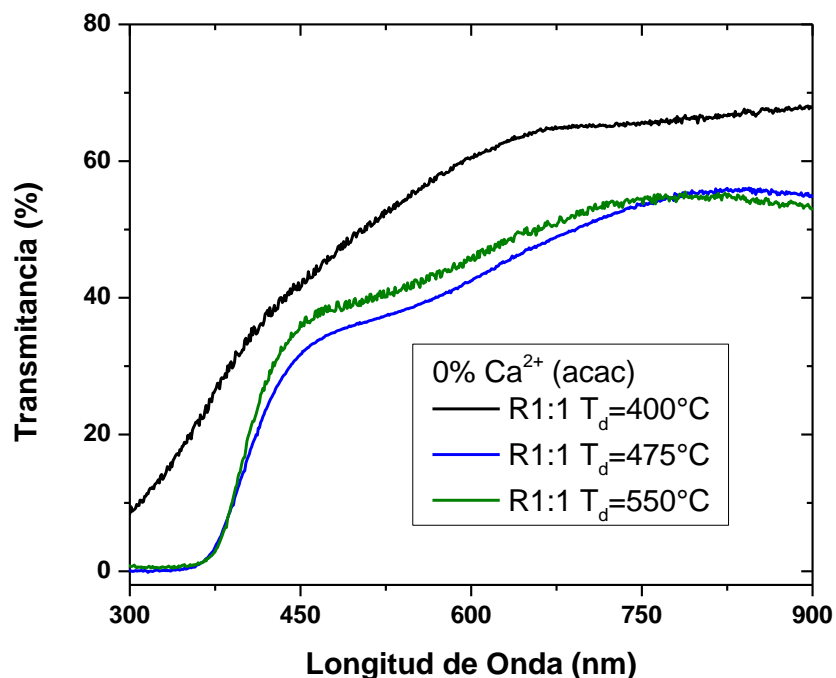


Figura 33. Espectro de transmitancia de relación 1:1 con 0% de Ca^{2+} .

Siguiendo con los resultados de las muestras con relación 1:1, los espectros de transmitancia para un 4% de $\text{Ca}(\text{acac})_2$ como impurificante, con las tres temperaturas de depósito se muestran en la Figura 34.

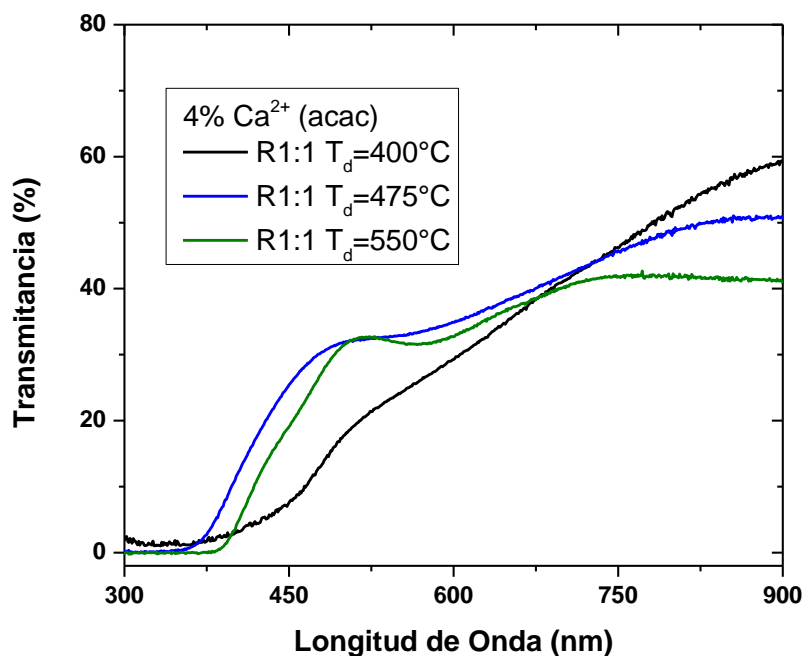


Figura 34. Espectro de transmitancia de la relación 1:1 con 4% de Ca para las tres temperaturas de depósito.

Los espectros muestran que la transmitancia de las películas son muy parecidas a muestras sin porcentaje de dopante, esto es debido a que la cantidad de Ca^{2+} en las muestras es muy pequeño lo que no modifica de gran manera las propiedades ópticas de las muestras. Para porcentajes de 8% y 16% de Ca^{2+} (acac) como impurificante los espectros son parecidos en la cantidad de luz que dejan pasar, la Figura 35 muestra los espectros con 8% de Ca^{2+} y para la relación 1:1, mientras que en la Figura 36 se muestra los espectros para un 16 % de Ca^{2+} .

Las gráficas de absorbancia también fueron obtenidas en el espectrofotómetro de Uv-Vis, para obtener el ancho de la banda prohibida de las muestras con relación 1:1. En la Tabla 5 se muestran el ancho de banda para la relación 1:1.

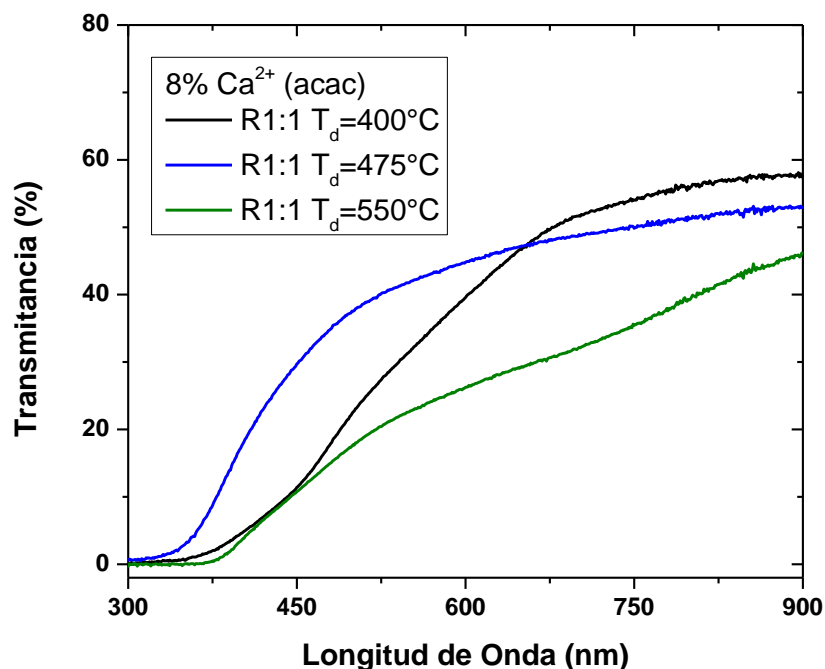


Figura 35. Espectro para muestras con 8% de Ca^{2+} con relación 1:1.

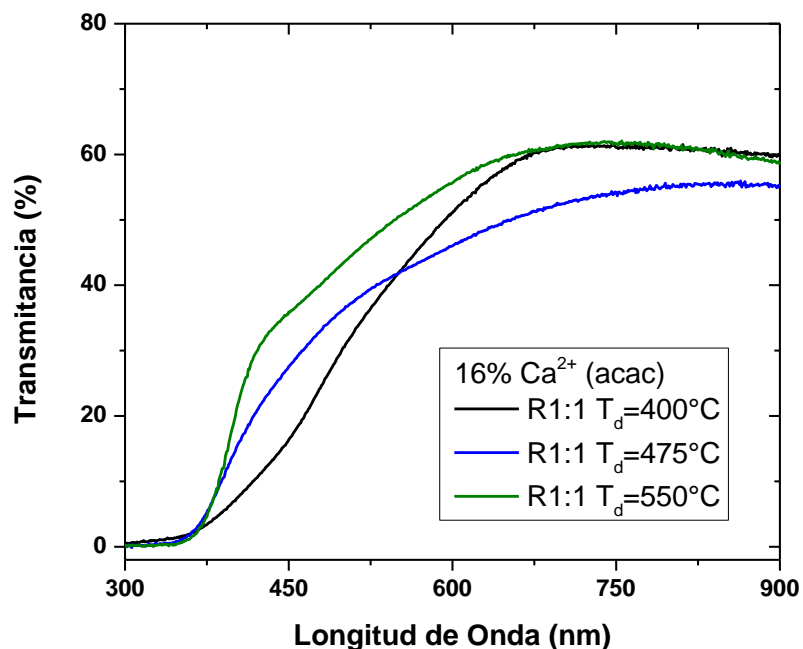


Figura 36. Espectro para relación 1:1 con 16% de Ca (acac).

Tabla 5. Ancho de banda prohibida para muestras con relación 1:1 y todos los porcentajes de Ca (acac) (0, 4, 8 y 16)%.

T_d ($^\circ\text{C}$)	0% Ca^{2+} (eV)	4% Ca^{2+} (eV)	8% Ca^{2+} (eV)	16% Ca^{2+} (eV)	Relación
400	3,22	3,11	3,23	3,20	1:1
475	3,15	3,14	3,15	3,19	1:1
550	2,95	3,07	3,09	3,13	1:1

El promedio de ancho de la banda prohibida es de 3,14 eV para muestras con relación 1:1, con todos los porcentajes de dopante y las tres temperaturas de síntesis.

En la literatura el porcentaje de transmitancia de las películas con la matriz CuCrO_2 pero con Mg^{2+} en la región visible está entre el 32% y el 70% [50 – 53, 55], en el presente trabajo se tiene un intervalo 30% hasta 60% de transmitancia para las muestras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$, resultado que indica la reproducibilidad con la técnica de RPU.

Por otra parte el ancho de banda prohibida para las películas de CuCrO_2 reportadas en la literatura también es similar al encontrado en las muestras reportadas en este proyecto. Por ejemplo, P.W. Sadik et al. [50], reportaron un ancho de banda de 3,02 a 3,19 eV para muestras de CuCrO_2 con 5% de Mg^{2+} , mientras que Da Li et al. [51], reportan un ancho de banda de 3,20 eV para la misma matriz con el mismo porcentaje de dopante de Mg^{2+} , por último S. Mahapatra et al. [53], reportan un ancho de banda prohibida de 3,13 eV, para muestras de CuCrO_2 por lo que concuerdan con los resultados obtenidos en el presente trabajo, el cual reporta un ancho de banda de 3,14 eV.

Para las muestras con relación 1:2 que son las que tienen mejores propiedades ópticas al ser de mayor transmitancia espectral mostrados en la Figura 37, el porcentaje de dopante es 0%.

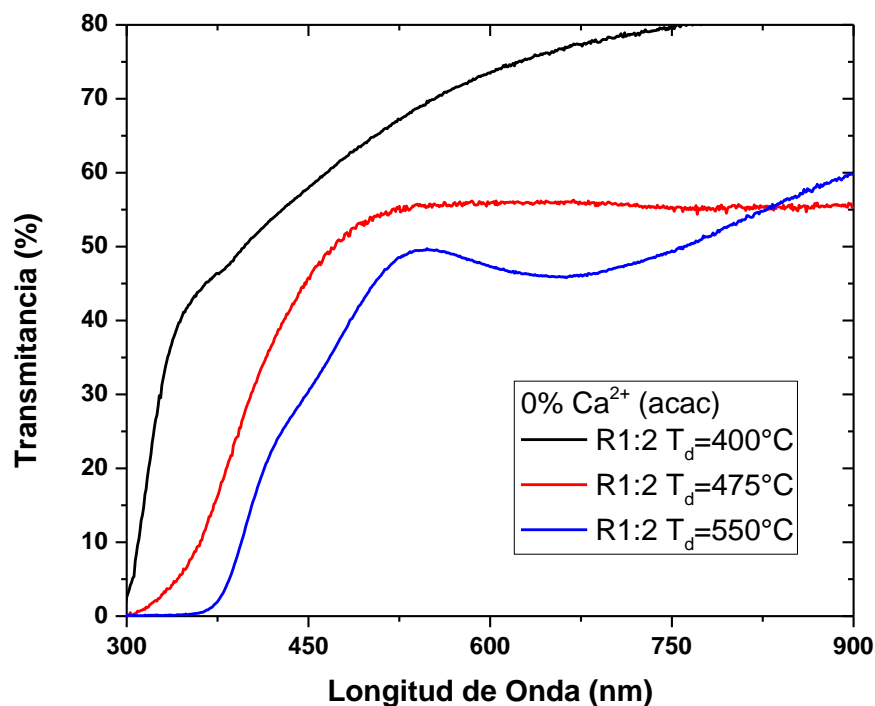


Figura 37. Espectro de transmitancia para relación 1:2 Cu/Cr con 0% de Ca (acac).

Como se puede observar en la gráfica el porcentaje de luz transmitida es de hasta 75% para 400 °C como temperatura de depósito, aunque para las otras

dos temperaturas de depósito el porcentaje de transmitancia está por encima de 40% en la región visible.

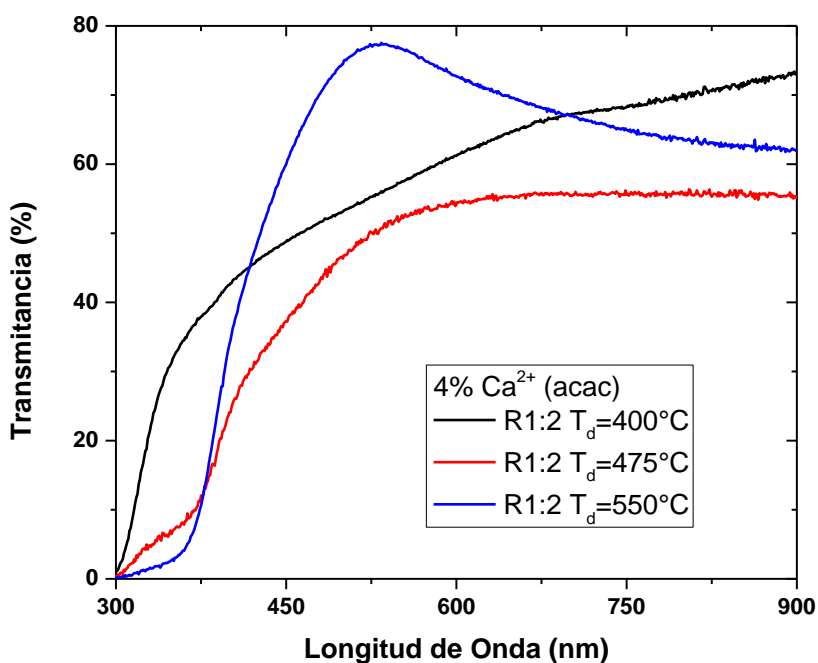


Figura 38. Espectro de transmitancia para relación 1:2 con 4% Ca como impurificante.

Nuevamente se puede ver que para un 4% de Ca (acac) en muestras con relación 1:2, el porcentaje de transmisión es alto, más del 50%, esto puede ser debido a que las muestras con esta proporción son más delgadas que las otras, lo que beneficia a las propiedades ópticas pero perjudica a las eléctricas como se verá más adelante.

Por último, se muestra el espectro de la relación 2:1 con 0% de Ca (acac) como impurificante, Figura 39, en ella se puede ver que la cantidad de luz que pasa es muy baja, menor del 30% en la región visible, por lo que este resultado hace que las muestras con esta relación no sean adecuadas para uso como un TCO.

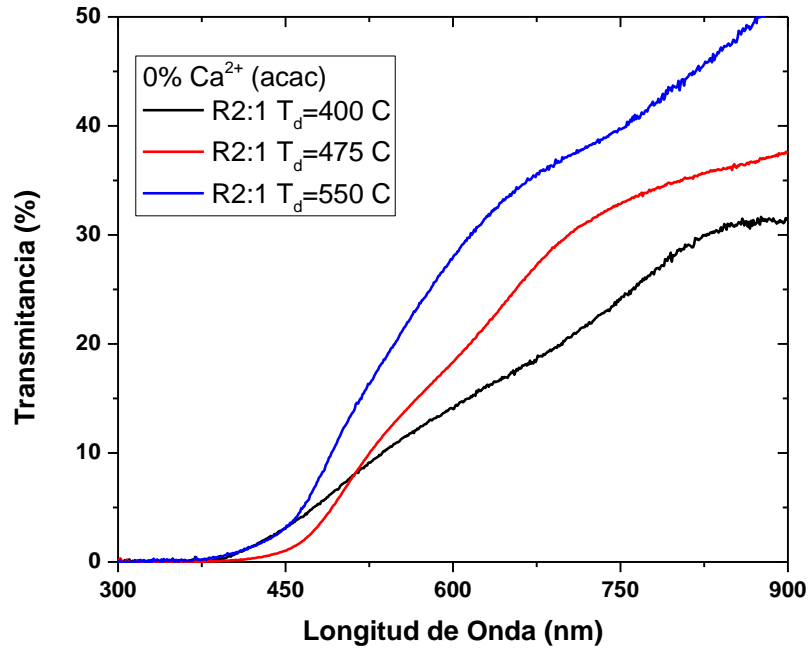


Figura 39. Espectro de transmittancia para relación 2:1 con 0% de Ca (acac).

4.2. Caracterización Estructural.

4.2.1. Espectroscopía por dispersión de Energía (EDS).

La composición química de las películas fue determinada mediante EDS. Esta medida fue llevada a cabo dentro del Microscopio Electrónico de Barrido. Se determinó la estimación relativa de la composición química de todas las películas depositadas bajo las condiciones experimentales ya mencionadas. Algunos espectros de EDS característicos de las películas son mostrados en la Figura 40 y Figura 41.

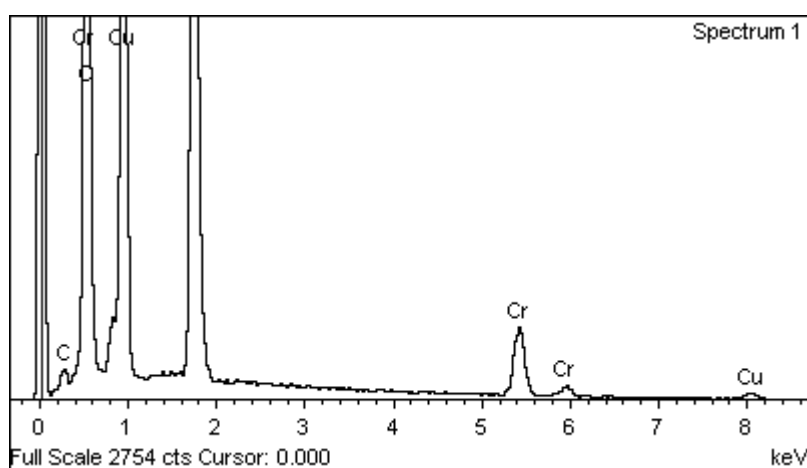


Figura 40. Espectro de EDS para muestra con relación 1:1, T_d= 475 °C con 0% de Ca (acac).

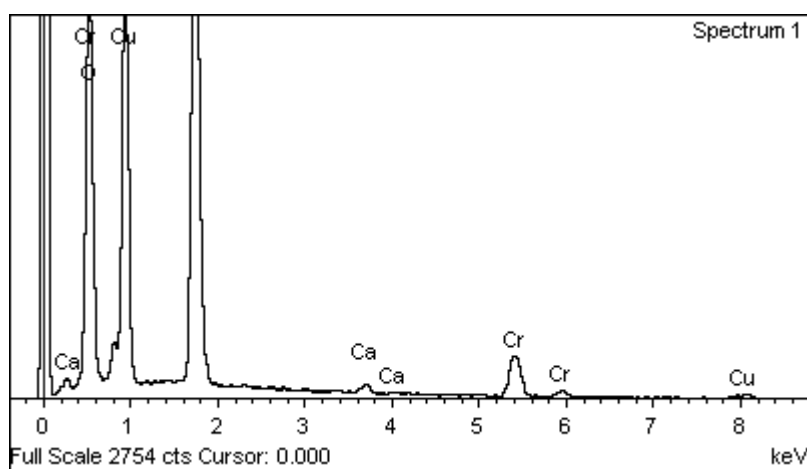


Figura 41. Espectro de EDS para muestra con relación 1:1, T_d=475 °C con 4% de Ca (acac).

Hay que destacar que la película fue depositada sobre obleas de silicio esto con la finalidad de determinar la cantidad precisa de cada elemento depositado en la muestra. Con vidrio Corning no fue posible determinar la cantidad de Ca^{2+} depositado pues es muy poco y dentro de los elementos que componen el substrato se encuentra el Ca y el C.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de las muestras con relación 1:1 sin ningún porcentaje de Ca^{2+} . En ellas se puede ver que la cantidad de Cu^+ es mayor que la de Cr^{3+} . La estequiometria ideal es que tenga la misma cantidad de Cu^+ y Cr^{3+} y que la relación entre ellas sea igual a 1, ya que la formula así lo requiere, CuCrO_2 , además de que la cantidad de O^{2-} sea lo doble de la suma de los porcentajes atómicos de los dos elementos mencionados.

Tabla 6. EDS de películas con relación 1:1 y 0% de Ca (acac).

Elemento	400 °C (% at)	475 °C (% at)	550 °C (% at)
O K	46,83 ± 1,2	46,86 ± 2,1	46,73 ± 1,5
Cu K	30,06 ± 1,5	27,78 ± 1,2	27,56 ± 1,7
Cr K	21,10 ± 1,6	23,10 ± 1,8	23,41 ± 0,8
Ca K	0	0	0

La Tabla 7 muestra los valores de porcentaje atómico para muestras con relación 1:1 con 4% de Ca (acac) en muestras sobre obleas de silicio como substrato.

Tabla 7. Datos de espectros de EDS para muestras con 4% de Ca (acac).

Elemento	400 °C (% at)	475 °C (% at)	550 °C (% at)
O K	48,57 ± 1,4	47,18 ± 2,1	49,42 ± 1,1
Cu K	31,30 ± 1,6	27,69 ± 1,6	26,72 ± 1,3
Cr K	18,43 ± 1,2	23,34 ± 1,8	21,89 ± 1,5
Ca K	0,24 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,25 ± 0,05

En ellas aún se puede apreciar que hay más cantidad de C^{1+} que de Cr^{3+} depositado en las películas. Por otra parte, la cantidad de Ca^{2+} depositado en las muestras es muy poco del orden de 0,25 % atómico.

En la Tabla 8 se muestran los porcentajes atómicos para las muestras con 8% de Ca^{2+} como impurificante, aún se puede ver que la cantidad de Ca^{2+} es poco, incluso un poco menor que cuando las muestras se depositan con 4% de dopante.

Tabla 8. Porcentaje atómico de muestras con 8% de Ca (acac) con relación 1:1.

Elemento	400 °C (% at)	475 °C (% at)	550 °C (% at)
O K	47,44 ± 1,8	47,08 ± 1,3	46,94 ± 1,1
Cu K	29,91 ± 1,2	27,57 ± 1,6	27,36 ± 1,9
Cr K	20,12 ± 1,4	22,10 ± 1,8	23,23 ± 1,7
Ca K	0,16 ± 0,07	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,04

Por último, en la Tabla 9 se muestran el porcentaje atómico de los elementos que se depositan en las muestras con 16% de Ca (acac). En ellas se puede observar que la cantidad de calcio es mayor a todas las muestras por arriba del 1,0% atómico, para 475 °C y 550 °C.

Tabla 9. EDS para muestras con 16% de Ca (acac) con relación 1:1.

Elemento	400 °C (% at)	475 °C (% at)	550 °C (% at)
O K	46,25 ± 1,6	48,41 ± 1,3	49,61 ± 1,7
Cu K	27,79 ± 1,2	26,37 ± 1,8	25,67 ± 2,1
Cr K	22,63 ± 1,7	22,07 ± 1,5	21,40 ± 1,2
Ca K	0,69 ± 0,04	1,26 ± 0,09	1,32 ± 0,06

Como ya se había dicho lo ideal para que se cumpla la estequiometría requerida la relación Cu/Cr debe ser 1 o lo más cercano a este valor, sin embargo para la temperatura más baja es decir, 400 °C la relación Cu/Cr está por encima de la unidad, la Figura 42 muestra más claramente el comportamiento de la estequiometría de todas las muestras.

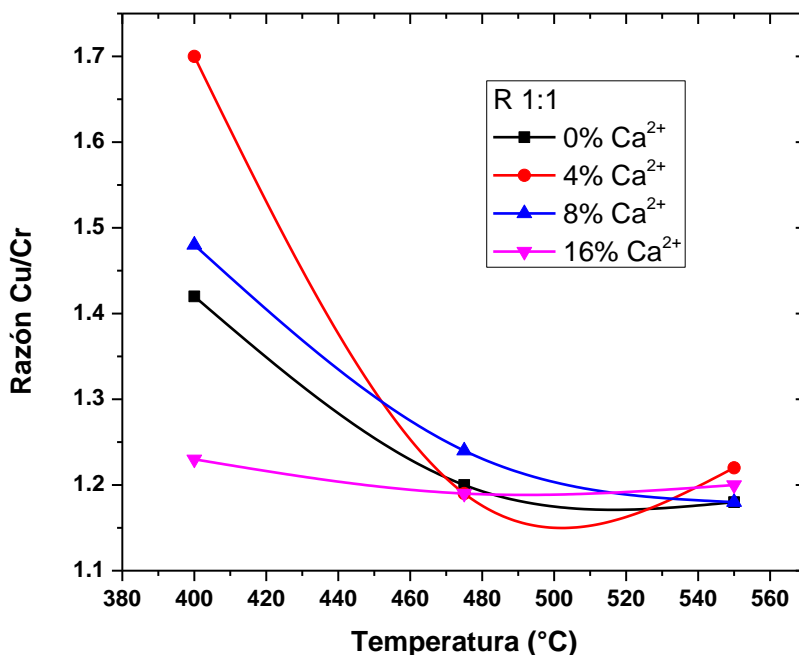


Figura 42. Razón Cu/Cr para todas las muestras con relación 1:1 para todos los porcentajes de impurificante.

Se puede ver que la razón Cu/Cr para todos los casos inicia muy por encima de la unidad pero conforme aumenta la temperatura de depósito este valor disminuye hasta acercarse a 1. Esto puede ser debido a que a temperaturas relativamente bajas no se da el proceso CVD, por lo que no se alcanzan a descomponer todos los elementos, conforme aumenta la temperatura se beneficia el proceso y los elementos tienen mejor adición al sustrato y mejor distribución de elementos lo que podría beneficiar la estequiometría.

Por otra parte, el porcentaje de Ca^{2+} depositado en las películas es muy poco pero este incrementa considerablemente cuando se impurifica a la matriz de CuCrO_2 con 16% de Ca^{2+} . La Figura 43 muestra el porcentaje de calcio depositado sobre las obleas de silicio empleados como sustrato.

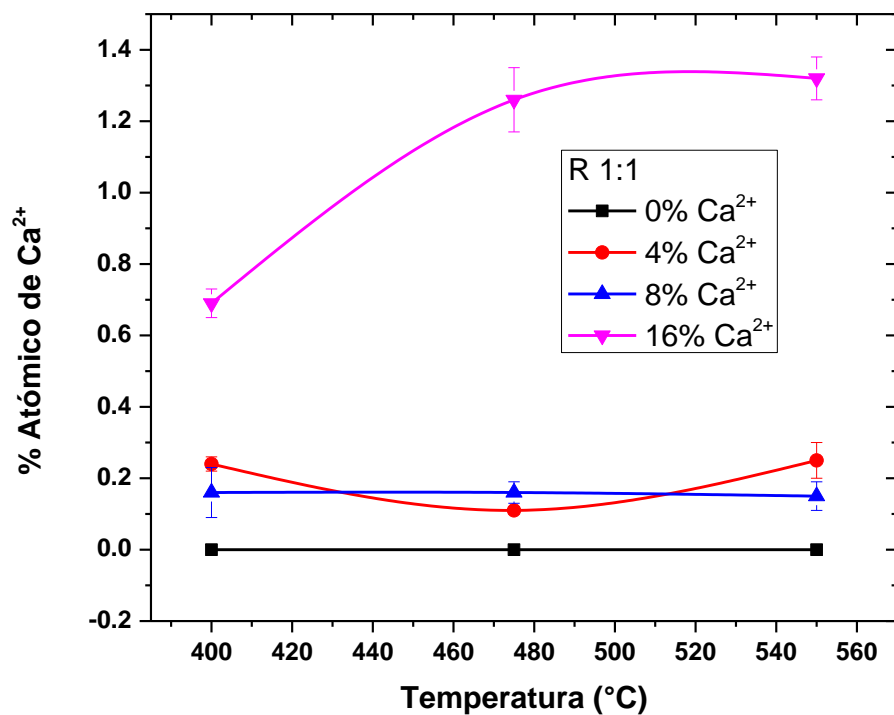


Figura 43. Porcentaje atómico de Ca (acac) depositado en las muestras.

4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

A continuación en la Figura 44 se muestra la micrografía de muestras con 0% de Ca (acac) para una relación 1:1.

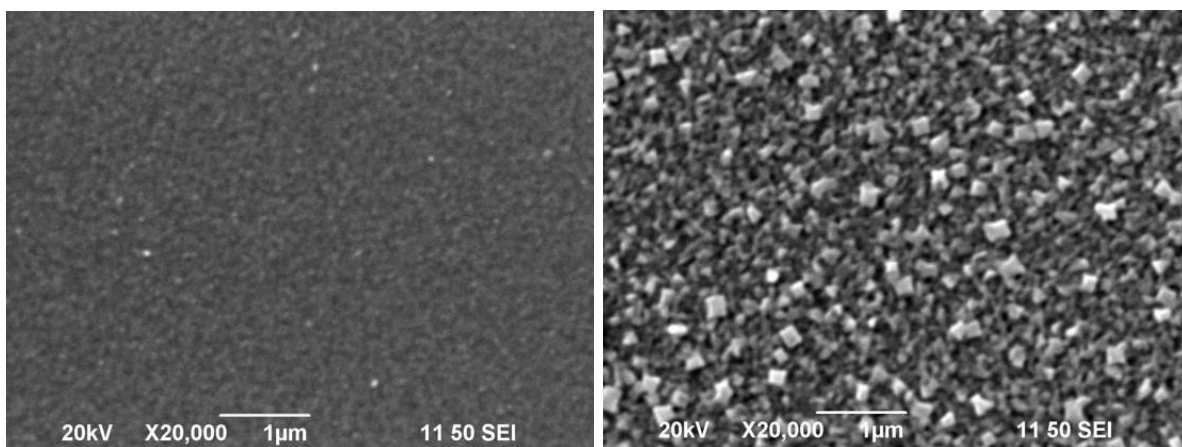


Figura 44. Morfología superficial de las películas de CuCrO_2 sin Ca (acac). $T_d=400$ °C (Izquierda); $T_d=550$ °C (Derecha)

Ahora en la Figura 45 se muestran las micrografías de películas con 4% de Ca (acac).

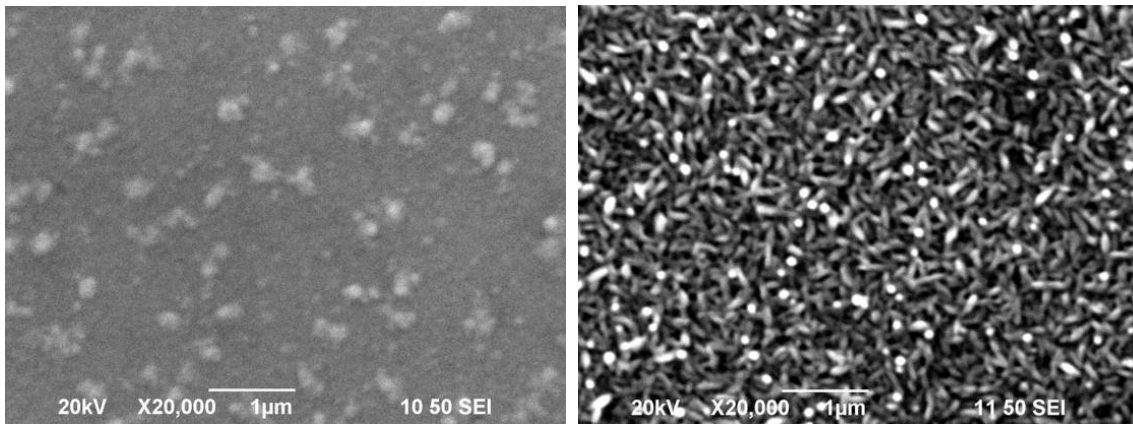


Figura 45. SEM para muestras con 4% de Ca (acac).
 $T_d=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Izquierda); $T_d=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Derecha).

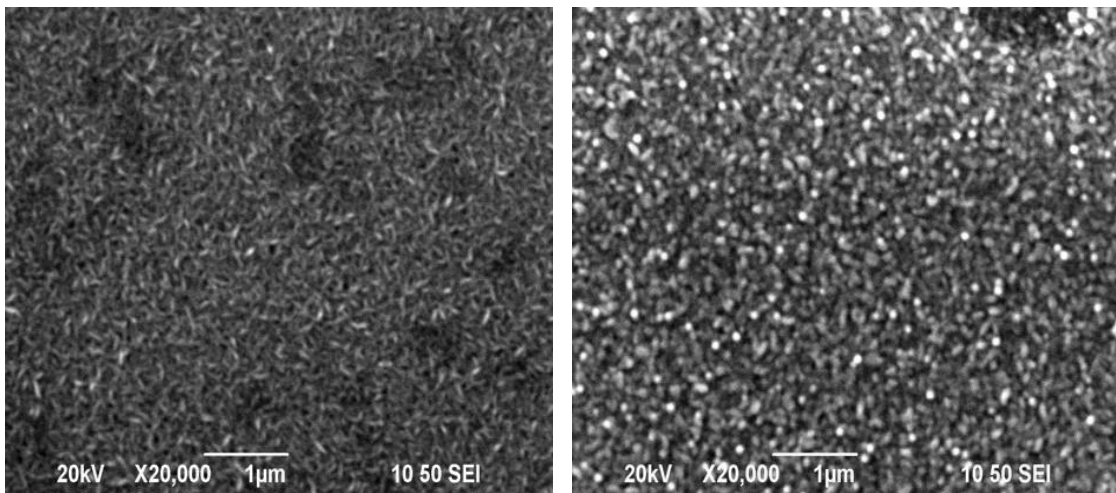


Figura 46. SEM de muestras con 8% Ca (acac).
 $T_d=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Izquierda); $T_d=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Derecha).

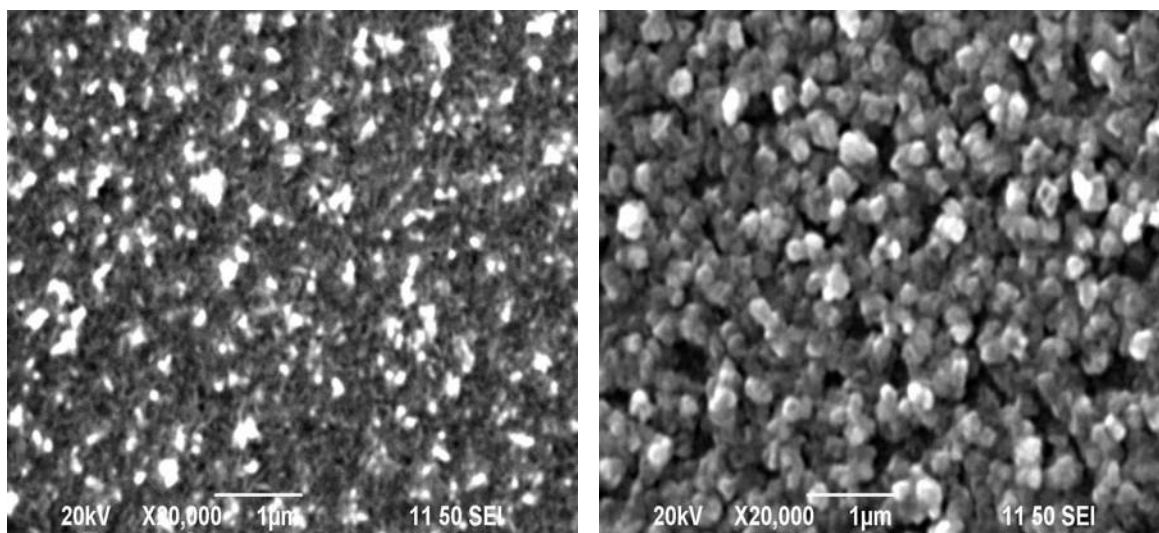


Figura 47. SEM para películas con 16% de Ca (acac).
 $T_d=400\text{ }^\circ\text{C}$ (Izquierda); $T_d=550\text{ }^\circ\text{C}$ (Derecha).

Al aumentar la temperatura de depósito las películas se muestran más granulares tal y como se ve en las fotografías de arriba. En la Figura 46 y Figura 47 junto con las otras 4 micrografías se puede ver claramente que las muestras depositadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se observan menos accidentadas que las que se depositan a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Mediante el perfilómetro se determinó la rugosidad lineal promedio de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$. Los resultados se muestran en la Figura 48.

En ella se puede observar que la rugosidad de las muestras aumenta conforme el porcentaje Ca (acac) aumenta para todas las temperaturas, solo para $475\text{ }^\circ\text{C}$ la rugosidad se mantiene practicante constante para 4%, 8% y 16% de Ca (acac).

La rugosidad está por debajo de 40 \AA lo que es bajo para esta aplicación. Lo anterior confirma una de las ventajas de la técnica RPU con la cual se obtienen películas con una muy buena uniformidad superficial [79].

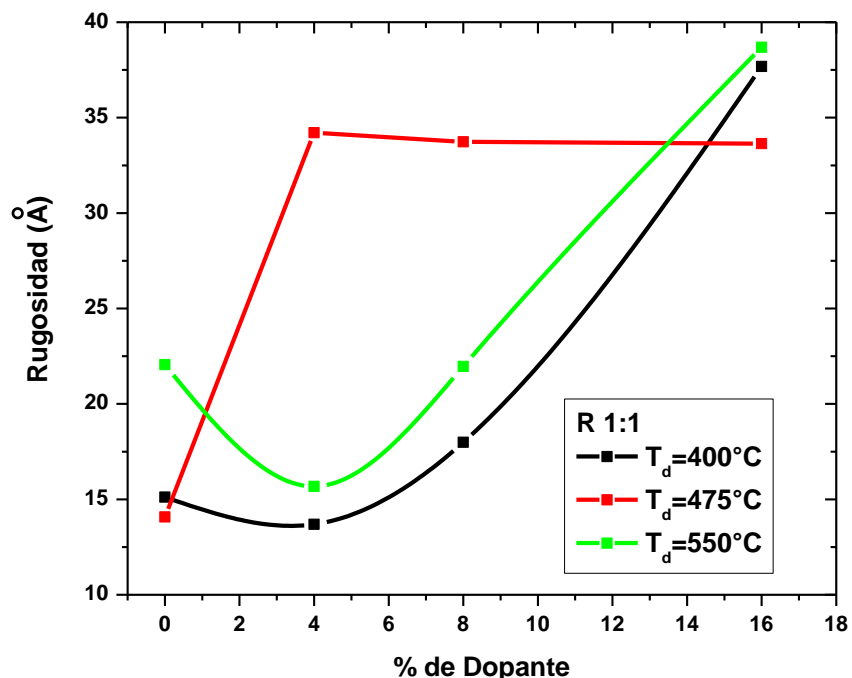


Figura 48. Rugosidad lineal promedio vs % de Ca (acac) como dopante.

4.2.3. Difracción de rayos X.

Las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ depositadas con la razón 1:1 fueron evaluadas por difracción de rayos X. Los espectros de rayos X fueron adquiridos en la condición de Angulo rasante. Los picos intensos se ubican en $2\theta = 31,28^\circ$, $35,25^\circ$, $36,24^\circ$, $40,64^\circ$, $55,84^\circ$, $62,20^\circ$ y $71,32^\circ$ fundamentalmente para las muestras depositadas a temperaturas de 475°C y 550°C , los picos de difracción son (006), (101), (012), (104), (018), (110) y (116) respectivamente, y son consistentes con la tarjeta Entry # 00 – 089 – 6744 (ver Anexo I) correspondiente con la estructura delafosita, con grupo espacial con simetría R3m y estructura cristalina rombohedral, con parámetro de red, $a = 2,9734 \text{ \AA}$ y $c = 17,1 \text{ \AA}$. Que corresponde a la formula CuCrO_2 . Esta estructura rombohedral del CuCrO_2 también ha sido encontrado por varios investigadores y reportado en revistas indexadas [50 – 52, 55, 57]. Hay que destacar que la estructura cristalina se consiguió sin ningún tratamiento térmico posterior al depósito lo cual es un gran logro en este trabajo.

La Figura 49 muestra los resultados para las muestras con 0% de Ca (acac) como impurificante, en la figura se puede observar que a la temperatura de 400 °C las muestras son amorfas al no encontrar ningún pico característico, pero conforme aumenta la temperatura a 475 °C y 550 °C se presentan picos asociados a la cristalinidad de las películas. Los resultados tienen correspondencia con S. H. Lim et al. [55], quienes encontraron que a temperaturas menores de 450 °C las muestras de CuCrO_2 resultan amorfas.

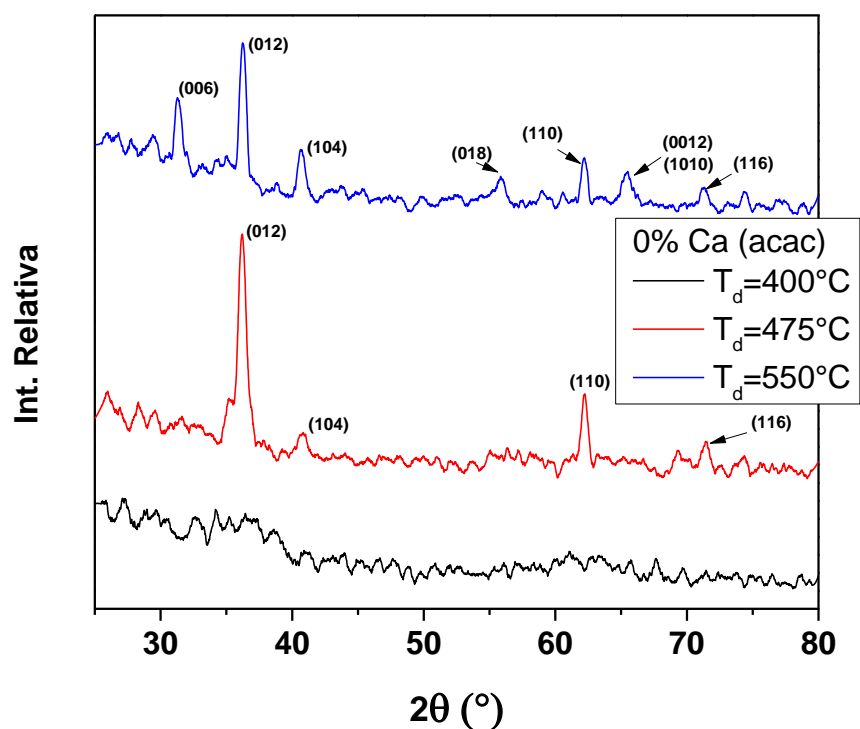


Figura 49. Difractograma de rayos X de las películas de CuCrO_2 con 0% de Ca (acac), depositadas con las 3 temperaturas.

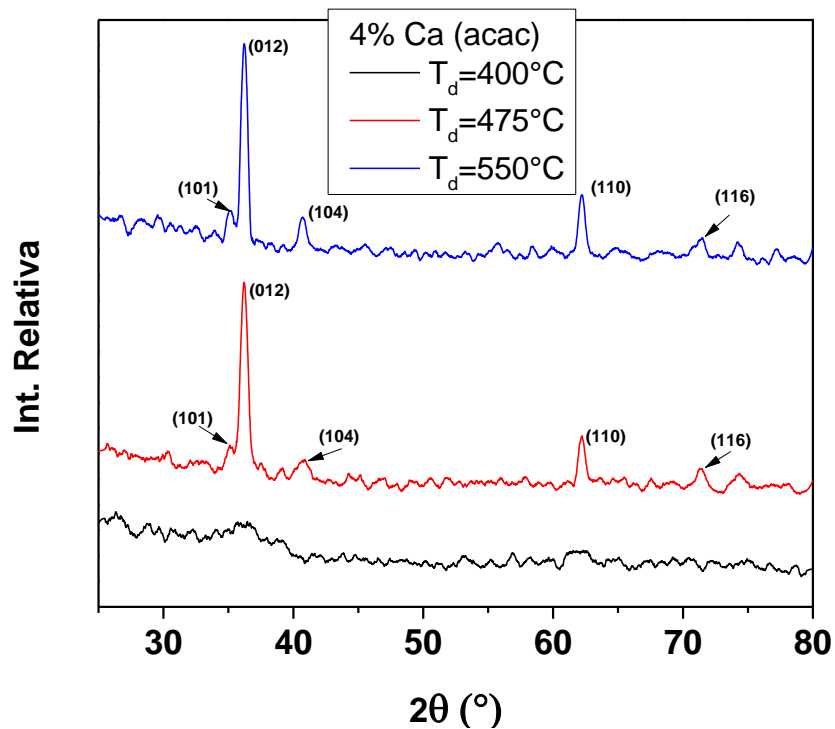


Figura 50. Difractograma de rayos X para muestras con 4% de Ca (acac), para las tres temperaturas de depósito.

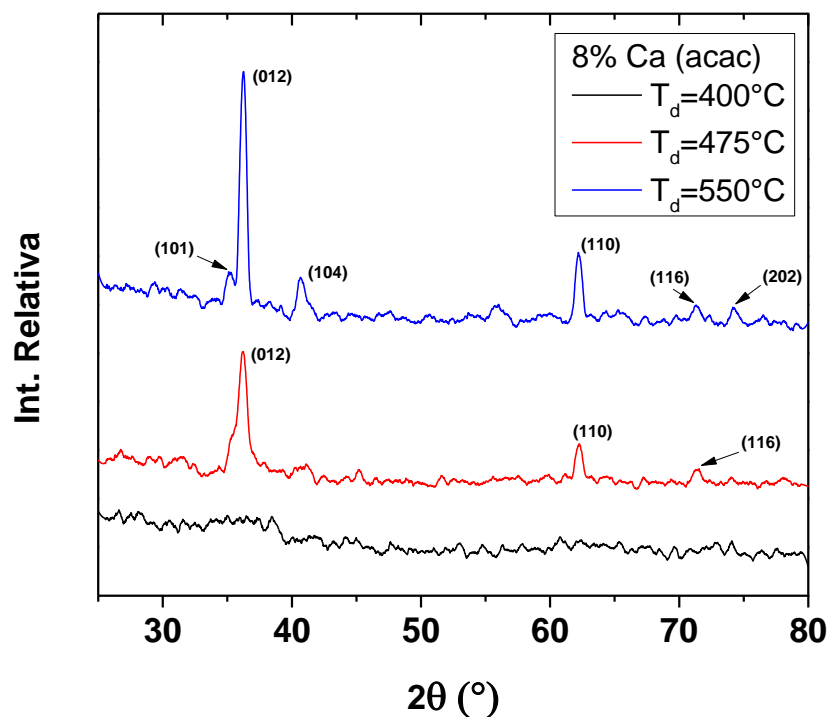


Figura 51. Difractograma de rayos X para muestras con 8% de Ca (acac), con las tres temperaturas de depósito.

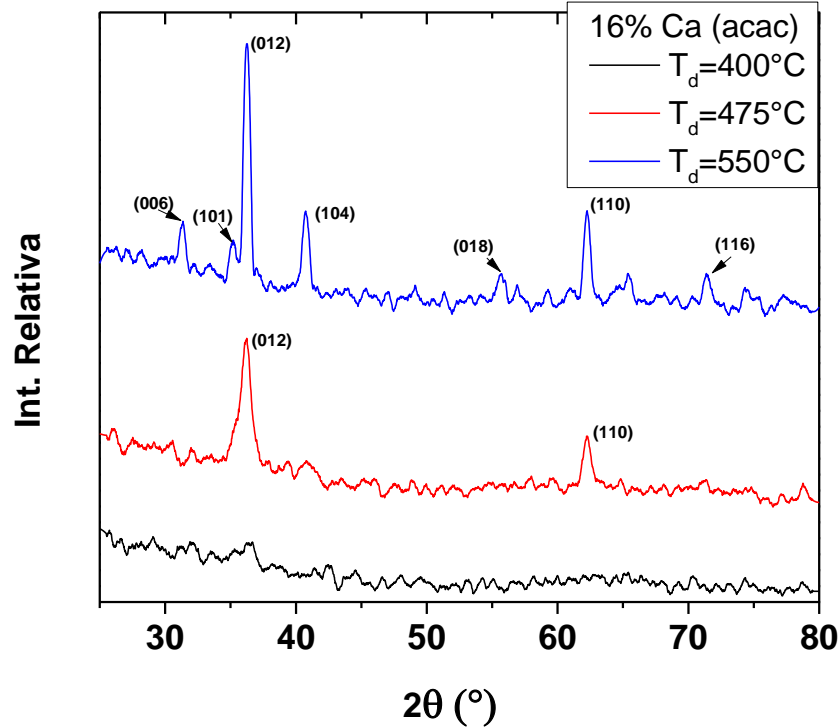


Figura 52. Difractograma de rayos X para películas con 16% de Ca (acac), con las tres temperaturas de depósito.

El mismo comportamiento se ve en las muestras con 4% de Ca (acac) (Figura 50), en las de 8% y 16% de Ca (acac) (Figura 51 y Figura 52 respectivamente) se observa que a 400 °C se tiene una estructura amorfa, a 475 °C se empiezan a formar picos de difracción, evidenciando un material policristalino y estos se intensifican a 550 °C. Cabe mencionar que no se observa que exista una fase derivada de la impurificación de Ca (acac) en las muestras, esto fue verificado mediante el software Match. A menos que se tenga una fase amorfa.

El tamaño de cristal fue estimado a partir del pico (012) de todas las muestras con ayuda de la fórmula de Scherrer:

$$T = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B} \text{-----Ec. 10}$$

Donde K es una constante (0,94), λ es la radiación K_{α} del Cu empleado en la DRX (1,5406 nm), B es el ancho a la mitad de altura máxima del pico de difracción, medido en radianes y θ_B es el la mitad del ángulo de Bragg 2θ donde se ubica el pico.

En la Tabla 10 se muestra los resultados de la determinación del tamaño de cristal de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ mediante el uso de la fórmula de Scherrer con el plano (012) de los difractogramas. Con esto se puede determinar un promedio del orden de 13,56 nm como tamaño de cristalita de las muestras.

Tabla 10. Tabla de tamaño de cristal determinado por la fórmula de Scherrer.

T_d (°C)	0% Ca^{2+} (nm)	4% Ca^{2+} (nm)	8% Ca^{2+} (nm)	16% Ca^{2+} (nm)
475	13,72	13,75	13,15	12,56
550	13,74	14,12	13,74	13,7

En la Figura 53 se muestra la tendencia del tamaño de cristal para las películas.

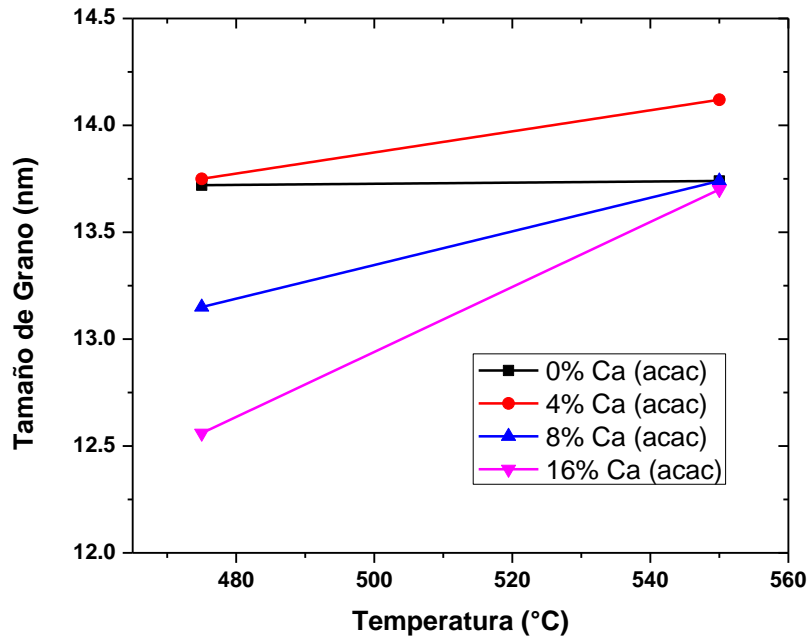


Figura 53. Comportamiento del tamaño de grano de las películas en función del contenido de Ca (acac).

4.3. Caracterización Eléctrica.

4.3.1. Método de Cuatro Puntas.

La conductividad eléctrica (σ) de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ sin tratamiento térmico posterior, para las tres razones de depósito se muestran en la Figura 54. En el caso de las películas con razón 1:2 muestra baja conductividad comparada con las otras 2 razones. Se tiene la mayor conductividad a una temperatura de depósito de $475\text{ }^\circ\text{C}$ para la razón 1:1 y 1:2 mientras que para la razón 2:1 el valor más alto se encuentra a $550\text{ }^\circ\text{C}$. El motivo por el cual se tiene mayor conductividad con la razón 2:1 es por el exceso de Cu^+ en las muestras, lo que por un lado beneficia las propiedades eléctricas de las muestras pero perjudica las ópticas como ya se vio anteriormente en este capítulo.

Por otro lado las muestras con razón 1:2 mostraron las mejores propiedades ópticas aunque en las películas con 0% de Ca (acac) se observa la más baja conductividad con un máximo de $4,353\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para una temperatura de $475\text{ }^\circ\text{C}$.

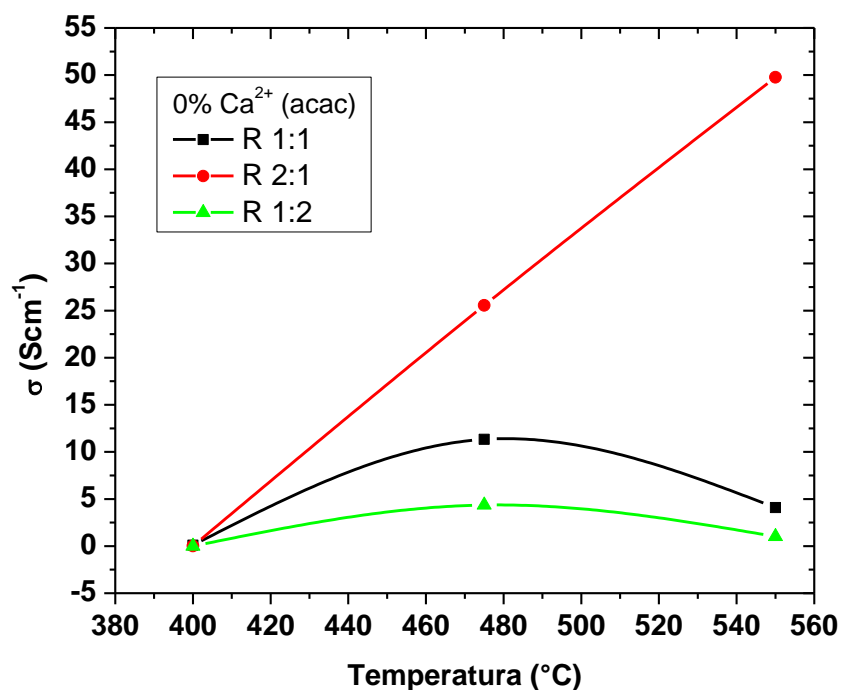


Figura 54. Conductividad eléctrica de películas con 0% de Ca (acac).

En la Figura 54 se observa que la razón 1:1 tiene un máximo en 475 °C con una conductividad de 11,34 S·cm⁻¹.

Ahora, es conocido que la impurificación con pequeñas cantidades de Mg²⁺ mejora las propiedades eléctricas de las muestras de CuCrO₂, esto ha sido reportado por diversos investigadores [50, 51, 55, 65]. Por otro lado, la adición de Ca²⁺ en las películas de CuCrO₂ no se ha reportado, y puesto que el Ca²⁺ es de la misma familia del Mg²⁺ se prevé que se tendría un comportamiento similar a este, es decir, incrementaría la conductividad de las muestras si se adiciona en pequeñas cantidades.

En la Figura 55 se muestra los valores de conductividad para muestras con razón 1:1 para todos los porcentajes de Ca (acac).

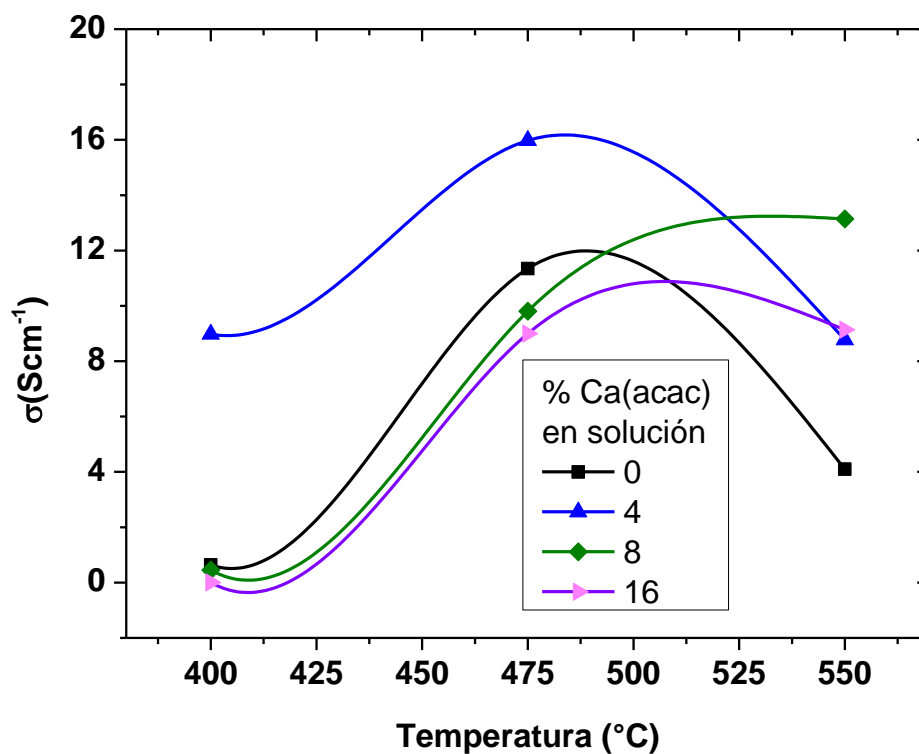


Figura 55. Conductividad eléctrica para la R1:1 con todos los porcentajes de Ca (acac).

Se puede ver que a un bajo porcentaje de Ca²⁺ la conductividad se ve beneficiada, hasta 15,979 S·cm⁻¹ a una temperatura de síntesis de 475 °C.

Cuando se incrementa la cantidad de Ca (acac) en las muestras la conductividad es menor a la obtenida sin acetilacetonato de calcio. Es conocido también que el Ca^{2+} sustituye al Cr^{3+} en las muestras [95], lo cual genera mayor cantidad de huecos en la película y por lo tanto mejora las propiedades eléctrica de las mismas, aunque una cantidad excesiva del impurificante o dopante puede provocar otra fase en las muestras por lo que se perjudica la conductividad.

En la Figura 56 se muestra la conductividad de las muestras con relación 1:2 con todos los porcentajes de Ca. En este caso la adición de Ca parece que beneficia en todos los casos, con 16 a/o se tiene un máximo en 475 °C con una conductividad de $12,093 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, este valor no supera al de 1:1 con $15,979 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ por lo que este último parece ser al adecuado para un TCO.

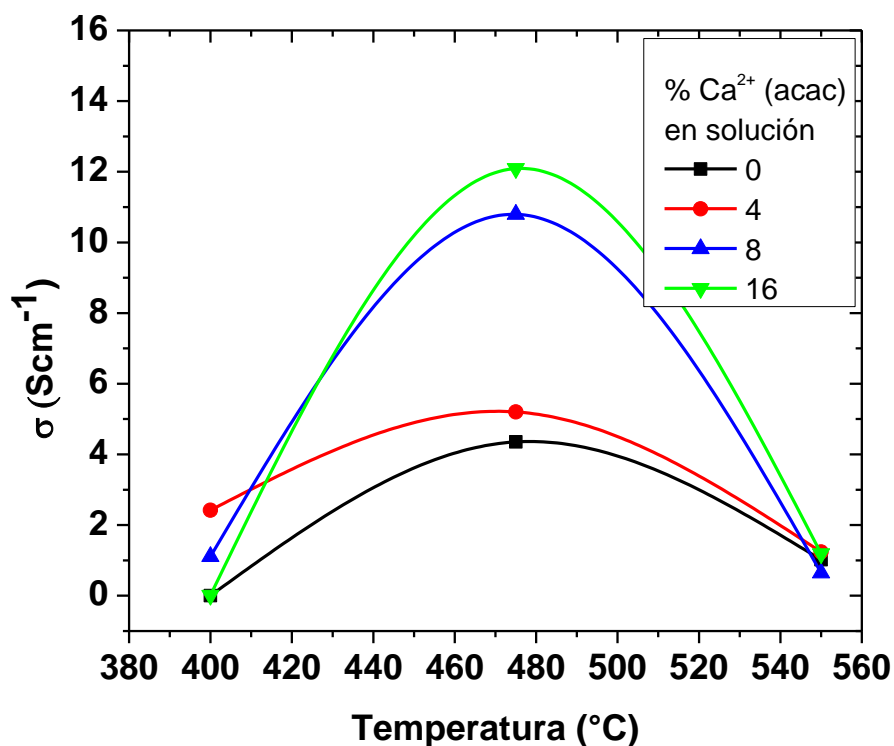


Figura 56. Conductividad de las muestras con relación 1:2 para todos los porcentajes de Ca (acac).

La conductividad de las películas de CuCrO_2 impurificadas con Mg^{2+} ha sido reportada anteriormente. Por ejemplo S. H. Lim et al. [55], reportaron propiedades eléctricas de las películas de $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ mediante la técnica de rocío pirolítico químico que es la más parecida a la técnica empleada en este trabajo, el valor de la conductividad vario entre $0,3 - 0,6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sin impurificante y aumenta hasta $1,0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ con 7% de Mg^{2+} por lo que se supera por mucho con la técnica de RPU.

El método más empleado para la fabricación de películas con matriz CuCrO_2 es depósito por láser pulsado. Por ejemplo Da Li et al. [51], lograron mediante PLD (Depósito por láser pulsado por sus siglas en inglés) un conductividad de hasta $40 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ con 5 a/o de Mg^{2+} aunque este método pertenece a un método físico y es necesario vacío para la síntesis, por lo que aumenta significativamente los costos de producción. Mientras que Stefan Götzendörfer et al. [52], mediante el proceso de Sol-gel método químico, reportaron una conductividad máxima de $0,016 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, este método no requiere vacío para la obtención del material, pero los resultados son muy pobres.

Por otra parte, la razón por la cual la conductividad en las muestras reportadas en este trabajo presentan la mejor a $475 \text{ }^\circ\text{C}$ es que a esta temperatura se tiene una mayor concentración de portadores aunque una pobre movilidad pero la concentración de portadores es más significativa.

En la Figura 57 se muestra la movilidad de las muestras para la relación 1:1. Se nota que a $475 \text{ }^\circ\text{C}$ la movilidad es la baja del orden de $0,089 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ahora, en la Figura 58 Se muestra la concentración de portadores para la relación 1:1 para todos los porcentajes de dopante, se nota que a $475 \text{ }^\circ\text{C}$ se tiene la mayor concentración de portadores con $5,22 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

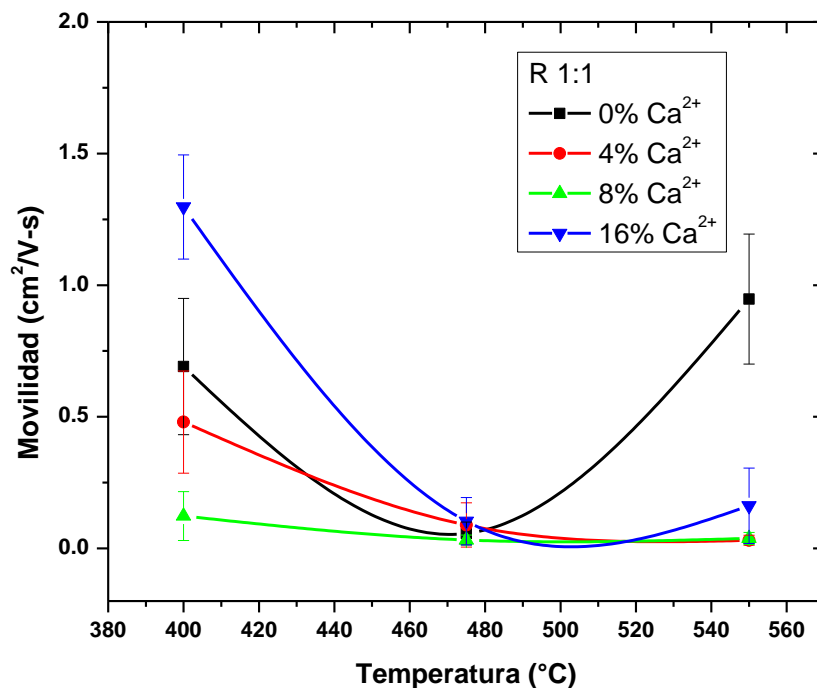


Figura 57. Movilidad de portadores en películas de CuCrO₂:Ca²⁺.

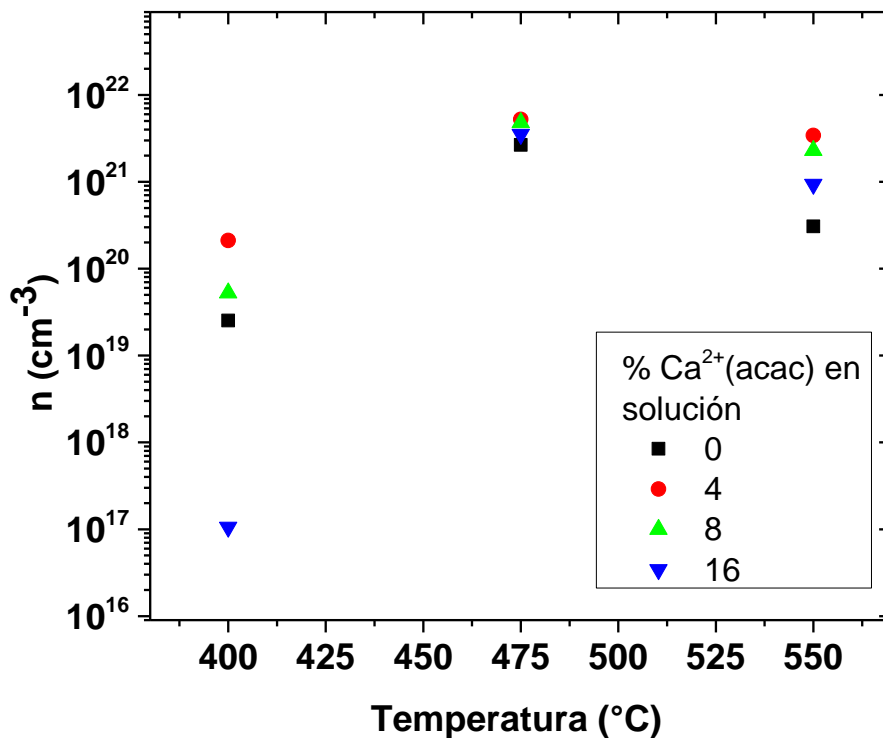


Figura 58. Concentración de portadores para película de CuCrO₂:Ca²⁺.

La conductividad está relacionada con la concentración de portadores, la movilidad de portadores y la carga del electrón tal y como sigue:

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} = N_e e \mu_e \text{ -----Ec. 11}$$

Donde N_e es la concentración de portadores, e es la carga del electrón, μ_e es la movilidad de portadores, τ es el tiempo promedio de colisiones de electrones. La movilidad está dada como:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e} \text{ -----Ec. 12}$$

Donde m_e es la masa del electrón [96].

Es por esto que a 475 °C donde se tiene la mayor concentración de portadores se tiene también la mejor conductividad de las muestras con relación 1:1 que es la relación Cu/Cr más eficiente.

4.4. Diseño y Análisis de Experimentos.

4.4.1. Diseño Factorial General.

Como ya se mencionó, la técnica estadística central en el análisis de experimentos es el llamado análisis de varianza, ANOVA. Hay diferentes software que pueden hacer este análisis a partir de los datos recogidos, como Statgraphics, Excel, Minitab y Design-Expert, en este caso se empleó el software Minitab 15, donde se crea un diseño factorial general con tres factores y luego se hace en análisis de ANOVA. Esto debido a que se tiene experiencia en el uso del mencionado software.

Los tres factores son: Temperatura de depósito, porcentaje de Ca (acac) y relación Cu/Cr en las muestras. Los niveles de los factores son 3, 4 y 3 respectivamente, para el caso de depósito se tienen 400 °C, 475 °C y 550 °C, para el porcentaje de dopante son: 0, 4, 8 y 16 a/o, mientras que para la razón Cu/Cr, hay 1:1, 1:2 y 2:1.

En el caso de la transmitancia de las muestras se consideró el porcentaje colocados a una longitud de onda de 600 nm que está dentro de la región visible del espectro electromagnético (450 – 750 nm). Se hicieron dos réplicas, cada una con los mismos factores y niveles, se hizo un solo bloque puesto que no existe gran variación entre réplicas, esto debido a que la temperatura ambiente no influye en la medición o en el depósito de las muestras, esto porque el sistema está aislado mediante paredes de acrílico.

La Tabla 11 muestra claramente los datos para el análisis de varianza así como los factores y niveles que influyen en la variable de respuesta que en este caso es la transmitancia medido por Espectroscopia de Uv – Vis.

Se puede ver claramente que con una relación 1:2 se tiene mejor transmitancia en las muestras que con las otras dos, también se puede ver que con relación 2:1 la transmitancia de las muestras es muy pobre.

En la tabla 12 se encuentra los datos de la conductividad eléctrica de las películas con los mismos factores y niveles. La conductividad fue medida por el método de 4 puntas.

Hay que recordar que un TCO combina una excelente conductividad y una buena transmitancia en la región visible [6, 33, 96]. Por tanto, las variables de respuesta son: la transmitancia de las películas en la región visible y la conductividad de las mismas a temperatura ambiente, ambas se muestran a continuación:

Tabla 11. Datos recopilados por Espectroscopia de Uv-Vis para muestras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$. Unidades: % T.

Temperatura (°C)	0 % Ca^{2+}			4 % Ca^{2+}			8 % Ca^{2+}			16 % Ca^{2+}		
	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1
400	60,57	73,44	49,18	29,29	61,18	26,65	39,57	45,35	43,28	51,07	27,96	32,23
	57,23	73,99	47,68	32,34	60,05	25,18	38,54	43,97	45,32	49,35	30,94	34,65
475	42,54	55,90	20,76	34,91	64,16	30,12	44,78	43,21	48,31	45,98	60,92	38,87
	45,08	52,89	22,41	37,65	65,39	32,73	46,98	45,67	50,23	42,78	61,82	37,08
550	45,68	47,26	30,29	32,72	72,57	14,02	26,25	45,68	42,12	55,65	38,47	41,79
	46,76	48,42	32,89	29,97	70,49	20,34	29,05	49,34	41,75	53,27	38,67	40,26

Tabla 12. Conductividad de muestras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$, obtenidas mediante el método de cuatro puntas. Unidades: $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Temperatura (°C)	0 % Ca^{2+}			4 % Ca^{2+}			8 % Ca^{2+}			16 % Ca^{2+}		
	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1
400	0,635	0,001	0,013	8,977	2,422	0,10	0,454	1,107	0,09	0,008	0,011	0,04
	0,583	0,001	0,030	7,867	3,562	0,130	0,239	1,232	0,07	0,015	0,015	0,075
475	11,347	4,35	25,41	15,979	5,204	11,58	9,81	10,793	23,76	8,996	12,093	10,66
	12,491	4,21	25,55	16,098	6,391	11,4	10,481	10,214	24,07	9,043	10,215	10,22
550	4,096	1,02	39,77	8,776	1,238	29,72	13,138	0,647	6,95	9,137	1,189	12,91
	5,708	0,9	37,01	7,095	1,471	28,65	14,328	0,892	6,5	7,587	1,221	10,69

Cuando se quiere investigar la influencia de tres factores (A, B y C) sobre una o más variables de respuesta, y el número de niveles de prueba en cada uno de los factores es a, b y c, respectivamente, se puede construir el arreglo

factorial $a \times b \times c$, que consiste de $a \times b \times c$ tratamientos o puntos experimentales.

En un diseño factorial $a \times b \times c$ como el del ejemplo, se supone que el comportamiento de la respuesta Y puede describirse mediante el modelo de efectos dado por:

$$Y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl};$$
$$i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, c; l = 1, 2, \dots, n$$

Donde μ es la media general, τ_i es el efecto del nivel i -ésimo del factor A, β_j es el efecto del nivel j del factor B y γ_k es el efecto del nivel k en el factor C; $(\tau\beta)_{ij}$, $(\tau\gamma)_{ik}$ y $(\beta\gamma)_{jk}$ representan efectos de interacción dobles (de dos factores) en los niveles ij , ik , jk , respectivamente, y $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$ es el efecto de interacción triple en la combinación o punto ijk ; ε_{ijkl} representa el error aleatorio en la combinación $ijkl$ y l son las repeticiones o réplicas del experimento. Todos los efectos cumplen la restricción de sumar cero, es decir, son desviaciones relacionadas con la media general μ .

El estudio factorial de tres factores (A, B y C) permite investigar los efectos: A, B, C, AB, AC, BC y ABC, donde el nivel de desglose o detalle con el que pueden estudiarse depende del número de niveles utilizado en cada factor.

Se tienen siete efectos de interés sin considerar desglose, y con ellos se pueden plantear las siete hipótesis nulas H_0 : Efecto A = 0, H_0 : Efecto B = 0, ..., H_0 : Efecto ABC = 0, cada una aparejada con su correspondiente hipótesis alternativa.

Al efecto cuyo valor- p sea menor al valor especificado para alfa, se declara estadísticamente significativo o se dice que está activo. Otra forma de saber si el valor es significativo es hacer una comparación del valor obtenido del F_0 y el de tablas, si el primero es menor que el de tablas se dice que el valor es significativo.

Tabla 13. Tabla de análisis de varianza (ANOVA) del modelo de tres factores con efectos fijos.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Cuadrado medio esperado	F_0
A	SS_A	$a-1$	MS_A	$\sigma + \frac{bcn \sum \tau_i^2}{a-1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
B	SS_B	$b-1$	MS_B	$\sigma^2 + \frac{acn \sum \beta_i^2}{b-1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
C	SS_C	$c-1$	MS_C	$\sigma^2 + \frac{abn \sum \gamma_i^2}{c-1}$	$F_0 = \frac{MS_C}{MS_E}$
AB	SS_{AB}	$(a-1)(b-1)$	MS_{AB}	$\sigma^2 + \frac{cn \sum \sum (\tau \beta)_{ij}^2}{(a-1)(b-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
AC	SS_{AC}	$(a-1)(c-1)$	MS_{AC}	$\sigma^2 + \frac{bn \sum \sum (\tau \gamma)_{ik}^2}{(a-1)(c-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AC}}{MS_E}$
BC	SS_{BC}	$(b-1)(c-1)$	MS_{BC}	$\sigma^2 + \frac{an \sum \sum (\beta \gamma)_{jk}^2}{(b-1)(c-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{BC}}{MS_E}$
ABC	SS_{ABC}	$(a-1)(b-1)(c-1)$	MS_{ABC}	$\sigma^2 + \frac{cn \sum \sum \sum (\tau \beta \gamma)_{ijk}^2}{(a-1)(b-1)(c-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{ABC}}{MS_E}$
Error	SS_E	$abc(n-1)$	MS_E	σ^2	
Total	SS_T	$abcn-1$			

4.4.1.1. Transmitancia.

Se inicia con crear el diseño factorial general de tres factores con 3,4 y 3 niveles respectivos. Esto se hace en el programa Minitab 15, los resultados se muestran a continuación.

Diseño factorial de múltiples niveles

Factores:	3	Réplicas:	2
Corridas base:	36	Total de corridas:	72
Bloques base:	1	Total de bloques:	1

Número de niveles: 3, 4, 3

Una vez teniendo el diseño se procede a ingresar los datos de la Tabla 11 para luego hacer el análisis de varianza de los datos obtenidos por Uv-Vis.

A continuación se presenta los resultados obtenidos del análisis de varianza de transmitancia para las muestras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ con los tres factores dados.

Modelo lineal general: Transmitancia vs. Temperatura, Porcentaje Ca, Razón Cu/Cr

Factor	Tipo	Niveles	Valores
Temperatura	fijo	3	400, 475, 550
Porcentaje de Ca	fijo	4	0, 4, 8, 16
Relación Cu/Cr	fijo	3	1:1, 1:2, 2:1

Análisis de varianza para Transmitancia, utilizando SC ajustada para pruebas

Fuente	GL	SC sec.	SC ajust.	MC ajust.	F
Temperatura	2	185,24	185,24	92,62	32,58
Porcentaje de Ca	3	384,26	384,26	128,09	45,05
Relación Cu/Cr	2	3901,00	3901,00	1950,50	686,09
Temperatura*Porcentaje de Ca	6	1920,46	1920,46	320,08	112,59
Temperatura*Relación Cu/Cr	4	123,42	123,42	30,86	10,85
Porcentaje de Ca*Relación Cu/Cr	6	4291,67	4291,67	715,28	251,60
Temperatura*Porcentaje de Ca* Relación Cu/Cr	12	1506,99	1506,99	125,58	44,17
Error	36	102,35	102,35	2,84	
Total	71	12415,39			

Fuente	P
Temperatura	0,000
Porcentaje de Ca	0,000
Relación Cu/Cr	0,000
Temperatura*Porcentaje de Ca	0,000
Temperatura*Relación Cu/Cr	0,000
Porcentaje de Ca*Relación Cu/Cr	0,000
Temperatura*Porcentaje de Ca* Relación Cu/Cr	0,000
Error	
Total	

S = 1,68610 R-cuad. = 99,18% R-cuad. (ajustado) = 98,37%

Una vez obtenido los resultados se procede con la prueba de hipótesis nula (H_0) y la alternativa (H_1), con los resultados de F calculada y F de tablas (Anexo II). En este caso vamos a utilizar un $\alpha=0,05$, esto quiere decir que el nivel de confianza de nuestro modelo es de 95%.

Hipótesis.

$$H_0 = \tau_i = 0 \qquad F_0 > F_{0.05,2,36}$$

$$H_1 = \tau_i \neq 0 \text{ Al menos uno} \qquad 32,5 > 3,27$$

Se cumple, por lo que se acepta H_1 y se concluye que el promedio de la transmitancia de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ es afectado significativamente por la temperatura de depósito de las muestras.

$$H_0 = \beta_j = 0 \quad F_0 > F_{0.05,3,36}$$
$$H_1 = \beta_j \neq 0 \text{ Al menos uno} \quad 45,05 > 2,88$$

Se cumple, por lo que se acepta H_1 y se concluye que el porcentaje de Ca (acac) en las películas afecta de manera significativa el porcentaje de transmitancia obtenido en las muestras.

$$H_0 = \gamma_k = 0 \quad F_0 > F_{0.05,2,36}$$
$$H_1 = \gamma_k \neq 0 \text{ Al menos uno} \quad 686,09 > 3,27$$

Nuevamente se cumple, por lo que se acepta H_1 y se puede concluir que la relación Cu/Cr afecta la transmitancia de las muestras medidas por espectroscopias de UV – Vis.

$$H_0 = \tau\beta_{ij} = 0 \quad F_0 > F_{0.05,6,36}$$
$$H_1 = \tau\beta_{ij} \neq 0 \text{ Al menos uno} \quad 112,59 > 2,37$$

Se cumple por lo que se acepta H_1 y se concluye que, la interacción de los factores temperatura de depósito y porcentaje de Ca (acac) afecta de manera significativa al promedio de transmitancia de las películas.

$$H_0 = \tau\gamma_{ik} = 0 \quad F_0 > F_{0.05,4,36}$$
$$H_1 = \tau\gamma_{ik} \neq 0 \text{ Al menos uno} \quad 10,85 > 2,66$$

Se acepta H_1 y se concluye que la interacción temperatura de depósito y relación Cu/Cr influyen de manera significativa en la transmitancia de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

$$H_0 = \beta\gamma_{jk} = 0 \quad F_0 > F_{0.05,6,36}$$
$$H_1 = \beta\gamma_{jk} \neq 0 \text{ Al menos uno} \quad 251,60 > 2,37$$

Se acepta H_1 y se concluye que la interacción entre porcentaje de Ca (acac) y relación Cu/Cr, influye fuertemente en la transmitancia de las películas muestras.

$$H_0 = \tau\beta\gamma_{ijk} = 0$$

$$F_0 > F_{0.05,12,36}$$

$$H_1 = \tau\beta\gamma_{ijk} \neq 0 \text{ Al menos uno}$$

$$44,17 > 2,05$$

Se cumple y se acepta H_1 y se concluye que la interacción triple entre los tres factores influye en la variable de respuesta, que en este caso es la transmitancia de las películas.

De los resultados de análisis de varianza podemos concluir que la relación Cu/Cr es el parámetro que más influye en la transmitancia de las películas, el que le sigue es la interacción entre el porcentaje de Ca (acac) y la relación Cu/Cr. Mientras que la interacción de temperatura de depósito y relación Cu/Cr es lo que menos influye en la transmitancia de las películas aunque si esta relación si es significativa.

Ahora en la Figura 59 se muestran las gráficas de residuos para la transmitancia de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$. Se puede observar que en el histograma se tienen una distribución normal, o distribución Gaussiana lo cual indica que los valores no siguen alguna tendencia. En la gráfica de valor ajustado los valores se acercan a la media global lo que es normal y no se observa ninguna tendencia, por lo cual se dice que el proceso está bajo condiciones estadísticas normales.

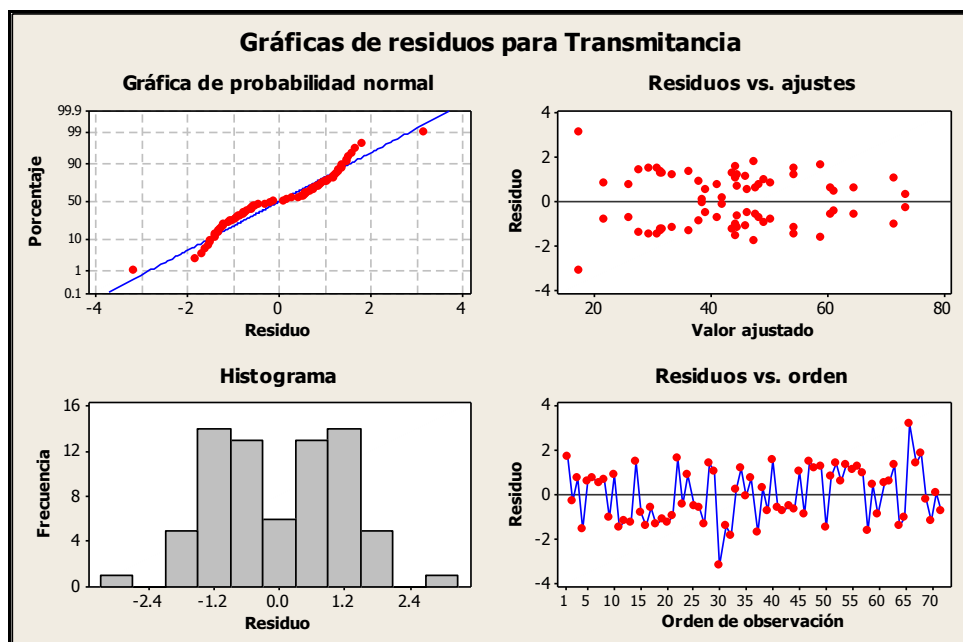


Figura 59. Gráfica de Residuos para Transmitancia de películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

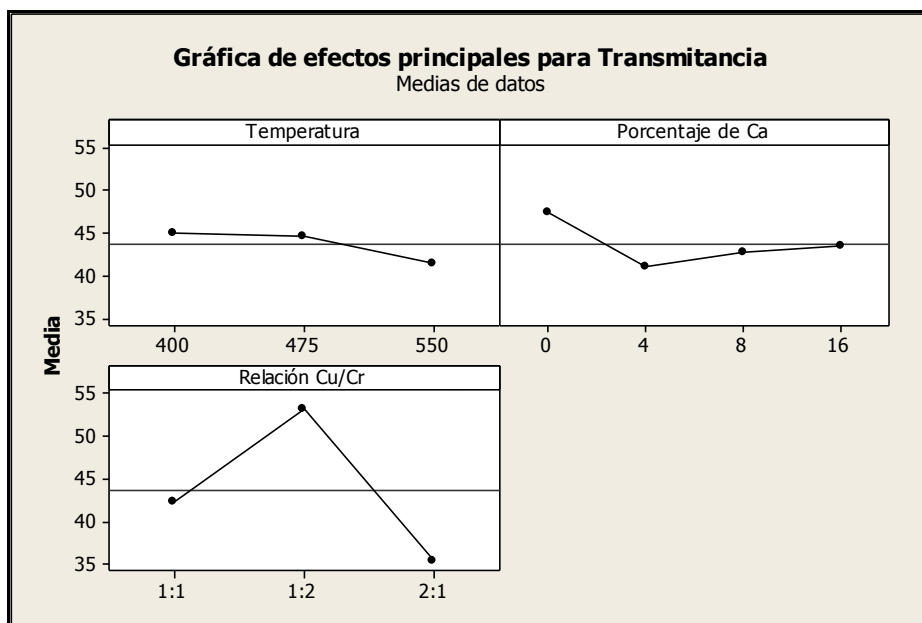


Figura 60. Gráfica de efectos principales de transmitancia de películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

En la Figura 60 muestra la gráfica de efectos principales, en ella se puede ver con que niveles de factor se beneficia la transmitancia de las películas. En temperatura de depósito, con 400 °C (media de 44,95 %T) y 475 °C (media 44,63 %T) no se tiene una gran diferencia en transmitancia de películas, mientras que con 550 °C la transmitancia es menor con media de 41,40 %T. El porcentaje de Ca (acac) que más nos conviene al parecer es de 0% (media 47,38 %T), seguido de 16% (43,43 %T) mientras que con 4% se tiene la más baja transmitancia con 41.09 %T aunque el porcentaje entre ellos es similar, es decir, no hay gran diferencia. Por último en la relación Cu/Cr, con el ANOVA se determinó que con relación 1:2 se tiene la mejor transmitancia con 53,23 %T seguido de la relación 1:1 con 42,41 %T y por último y la peor es con relación 2:1 con una media de 35,33 %T la cual es la más baja comparada con todos los factores. Por lo tanto, para tener una mayor transmitancia de las películas, los parámetros se deben fijar en 400 °C como temperatura de depósito, 0% de Ca (acac) como dopante y una relación 1:2.

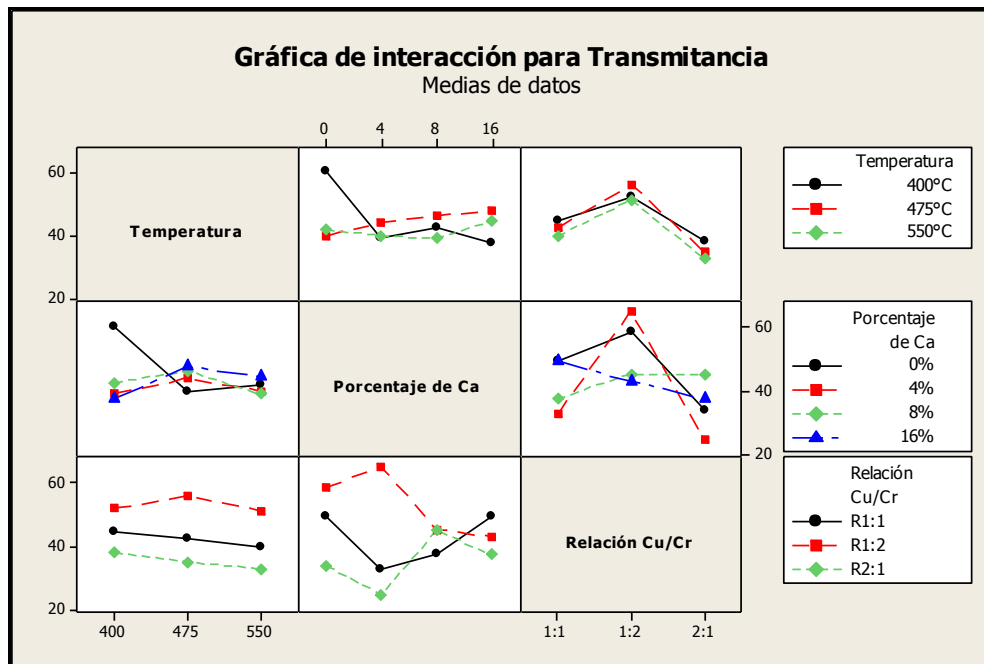


Figura 61. Gráfica de interacción de efectos principales sobre la transmitancia.

La Figura 61 se muestra la interacción entre los tres factores principales y los niveles de cada uno. Por ejemplo, se puede ver que entre la relación temperatura de depósito y porcentaje de Ca (acac), la mayor transmitancia se tiene a 400 °C con 0% de Ca (acac) con una media de 60,34 %T. Ahora, de la interacción de temperatura de depósito y relación Cu/Cr, la mayor transmitancia de las muestras se encuentra con temperatura de 475 °C y relación 1:2 con una media de 56,24 %T. En esta gráfica se puede ver que la mayor transmitancia de las muestras tiene una media de 65,64 %T con la interacción de porcentaje de Ca (acac) (4%) y relación Cu/Cr (1:2).

4.4.1.2. Conductividad.

La segunda variable de respuesta que es de interés es la conductividad exhibida en las películas. Por esto se hace un análisis de varianza considerando nuevamente las mismas variables independientes: Temperatura de depósito, Porcentaje Ca (acac) y Relación Cu/Cr, con 3, 4 y 3 niveles de factor respectivamente.

A continuación se presenta el ANOVA de la conductividad, los datos fueron obtenidos mediante el método de cuatro puntas y se muestran en la Tabla 12.

Modelo lineal general: Conductividad vs. Temperatura, Porcentaje Ca, Relación Cu/Cr.

Factor	Tipo	Niveles	Valores
Temperatura	fijo	3	400, 475, 550
Porcentaje Ca	fijo	4	0, 4, 8, 16
Razón Cu/Cr	fijo	3	1:1, 1:2, 2:1

Análisis de varianza para Conductividad, utilizando SC ajustada para pruebas

Fuente	GL	SC sec.	SC ajust.	MC ajust.	F	P
Temperatura	2	1757,57	1757,57	878,78	1901,62	0,000
Porcentaje Ca	3	168,61	168,61	56,20	121,62	0,000
Razón Cu/Cr	2	1156,77	1156,77	578,38	1251,58	0,000
Temperatura*Porcentaje Ca	6	257,75	257,75	42,96	92,96	0,000
Temperatura*Razón Cu/Cr	4	970,82	970,82	242,71	525,20	0,000
Porcentaje Ca*Razón Cu/Cr	6	602,07	602,07	100,34	217,14	0,000
Temperatura*Porcentaje Ca* Razón Cu/Cr	12	984,39	984,39	82,03	177,51	0,000
Error	36	16,64	16,64	0,46		
Total	71	5914,62				

S = 0,679797 R-cuad. = 99,72% R-cuad. (ajustado) = 99,45%

Una vez obtenido los resultados se procede con la prueba de hipótesis nula (H_0) y la alternativa (H_1), con los resultados de F calculada y F de tablas (apéndice II). En este caso nuevamente se utiliza un alfa de 0,05 que es la más empleada para análisis de experimentos.

Hipótesis.

$$\begin{array}{ll} H_0 = \tau_i = 0 & F_0 > F_{0.05,2,36} \\ H_1 = \tau_i \neq 0 \text{ Al menos uno} & 1901,62 > 3,27 \end{array}$$

Se cumple, por lo que se acepta H_1 y se concluye que el promedio de la conductividad exhibida en las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ es afectado significativamente por la temperatura de depósito de las muestras.

$$\begin{array}{ll} H_0 = \beta_j = 0 & F_0 > F_{0.05,3,36} \\ H_1 = \beta_j \neq 0 \text{ Al menos uno} & 121,62 > 2,88 \end{array}$$

Se cumple, por lo que se acepta H_1 y se concluye que el porcentaje de Ca (acac) en las películas afecta de manera significativa la conductividad obtenida en las muestras.

$$\begin{array}{ll} H_0 = \gamma_k = 0 & F_0 > F_{0.05,2,36} \\ H_1 = \gamma_k \neq 0 \text{ Al menos uno} & 1251,58 > 3,27 \end{array}$$

Nuevamente se cumple, por lo que se acepta H_1 y se puede concluir que la relación Cu/Cr afecta la conductividad de las muestras medidas por el método de cuatro puntas.

$$\begin{array}{ll} H_0 = \tau\beta_{ij} = 0 & F_0 > F_{0.05,6,36} \\ H_1 = \tau\beta_{ij} \neq 0 \text{ Al menos uno} & 92,96 > 2,37 \end{array}$$

Se cumple por lo que se acepta H_1 y se concluye que, la interacción de los factores temperatura de depósito y porcentaje de Ca (acac) afecta de manera significativa al promedio de conductividad de las películas.

$$\begin{array}{ll} H_0 = \tau\gamma_{ik} = 0 & F_0 > F_{0.05,4,36} \\ H_1 = \tau\gamma_{ik} \neq 0 \text{ Al menos uno} & 525,20 > 2,66 \end{array}$$

Se acepta H_1 y se concluye que la interacción temperatura de depósito y relación Cu/Cr influyen de manera significativa en la conductividad de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

$$\begin{array}{ll} H_0 = \beta\gamma_{jk} = 0 & F_0 > F_{0.05,6,36} \\ H_1 = \beta\gamma_{jk} \neq 0 \text{ Al menos uno} & 217,14 > 2,37 \end{array}$$

Se acepta H_1 y se concluye que la interacción entre porcentaje de Ca (acac) y relación Cu/Cr, influye fuertemente en la conductividad de las películas muestras.

$$\begin{array}{ll} H_0 = \tau\beta\gamma_{ijk} = 0 & F_0 > F_{0.05,12,36} \\ H_1 = \tau\beta\gamma_{ijk} \neq 0 \text{ Al menos uno} & 177,51 > 2,05 \end{array}$$

Se cumple y se acepta H_1 y se concluye que la interacción triple entre los tres factores influye en la variable de respuesta, que en este caso es la conductividad de las películas.

Se puede apreciar que la temperatura ahora es el factor que influye de gran manera en la conductividad de las películas, seguido de la razón Cu/Cr. El factor que menos influye según el análisis de varianza es la interacción entre temperatura de depósito y el porcentaje de Ca (acac) depositado en las muestras de estudio.

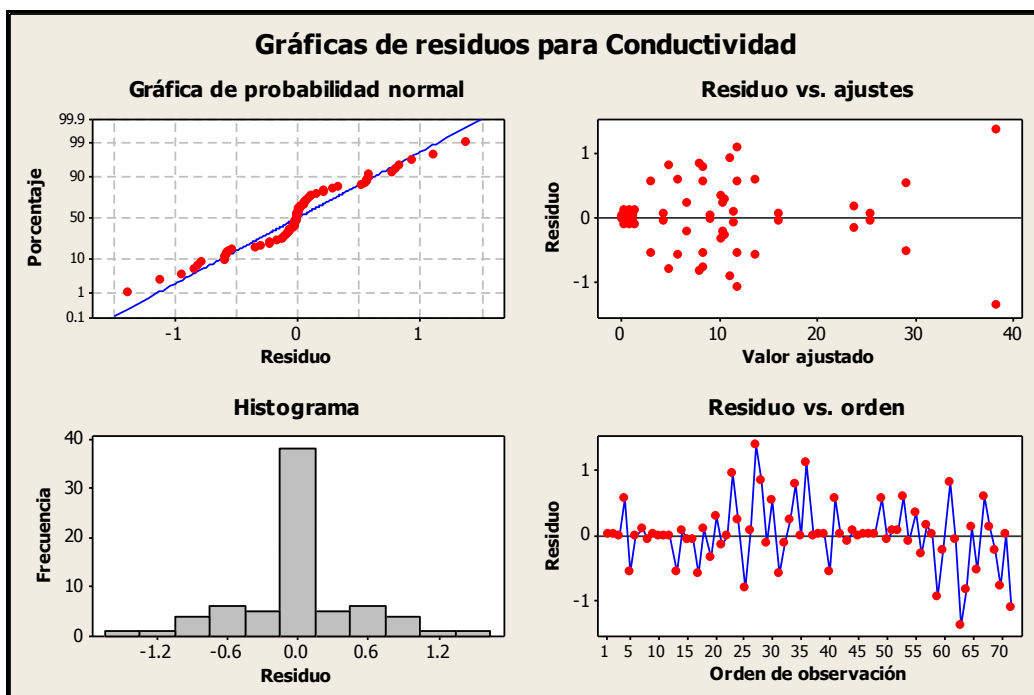


Figura 62. Gráfica de residuos para conductividad de películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

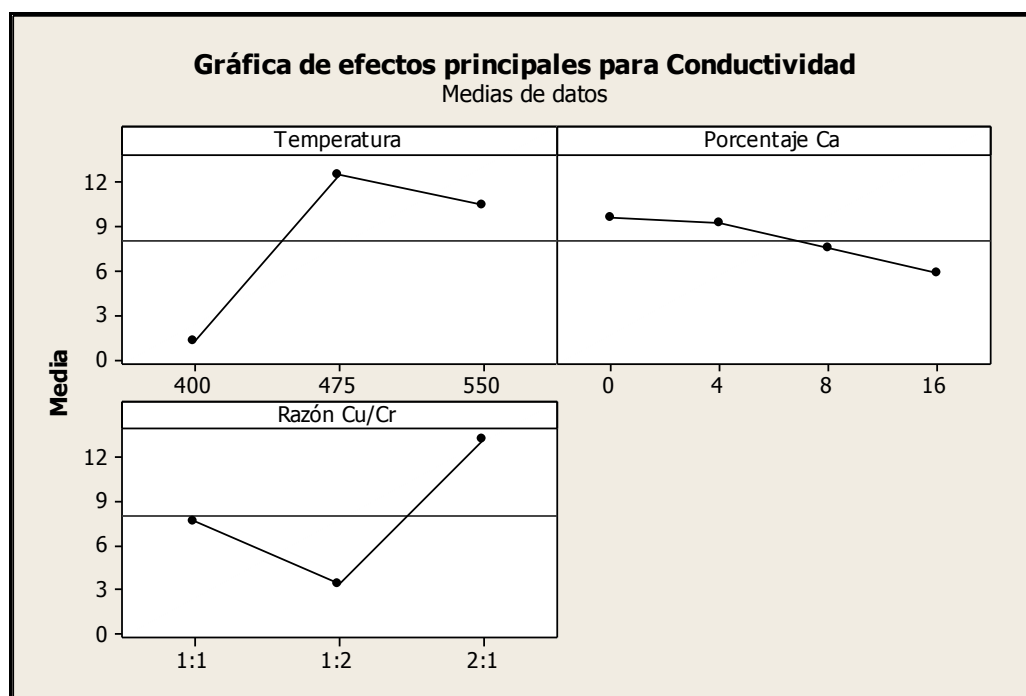


Figura 63. Efectos principales de la conductividad sobre las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$.

En la Figura 62 se muestran las gráficas de residuos para la conductividad de las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$. Se observa en el histograma una distribución normal, lo que indica que los datos no siguen tendencia y son válidos para el análisis de varianza. La gráfica de valor ajustado los valores se acerca a la media global y no parece existir ninguna tendencia creciente o decreciente por lo que se puede decir que el proceso está bajo condiciones estadísticas normales.

La Figura 63 muestra los efectos principales de la conductividad en las películas así como los niveles de los factores para determinar la mejor opción. Respecto al primer parámetro la temperatura de depósito, la mejor conductividad se tiene en $475\text{ }^\circ\text{C}$ con una media de $12,51\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ mientras que con $550\text{ }^\circ\text{C}$ se tiene una conductividad de $10,44\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, mientras que con $400\text{ }^\circ\text{C}$ se tiene la menor conductividad con una promedio de $1,15\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pasando al porcentaje de Ca (acac) según el análisis ANOVA la mejor conductividad se presenta con 0% de Ca(acac) esto debido a que en la relación 2:1 con 0% se tiene una conductividad de hasta $39,77\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, y la media en el análisis es de $9,61\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, este valor es seguido muy de cerca de 4% de Ca (acac) con una media de $9,25\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, el valor más bajo de conductividad se registra con 16% de Ca(acac) con una media de $5,78\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por último con el tercer parámetro, la relación Cu/Cr, la relación que más beneficia la conductividad de las películas es la 2:1 con un promedio de $13,14\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, mientras que con relación 1:1 se tiene una media de $7,62\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, y con relación 1:2 se tiene la conductividad más baja con $3,34\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por lo tanto lo que nos conviene es una temperatura de $475\text{ }^\circ\text{C}$, con un porcentaje de calcio de 0% y una relación de Cu/Cr 2:1.

Por último, en la Figura 64 muestra las interacciones de los factores principales. Un ejemplo es la temperatura de depósito y el porcentaje de Ca^{2+} en las muestras, la interacción entre ellos da como resultado que se tenga la mejor conductividad con $475\text{ }^\circ\text{C}$ y un porcentaje de 8% de Ca^{2+} con una media de $14,85\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ahora de la interacción de temperatura de depósito y

relación Cu/Cr de las películas, la mejor conductividad se presenta con 550 °C y una relación 2:1 con un promedio de $21,52 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. De la interacción porcentaje de Ca^{2+} y la relación Cu/Cr, la mejor conductividad se presenta con un porcentaje de 0% de Ca^{2+} y una relación 2:1 con un promedio de conductividad medida en las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ de $21,29 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

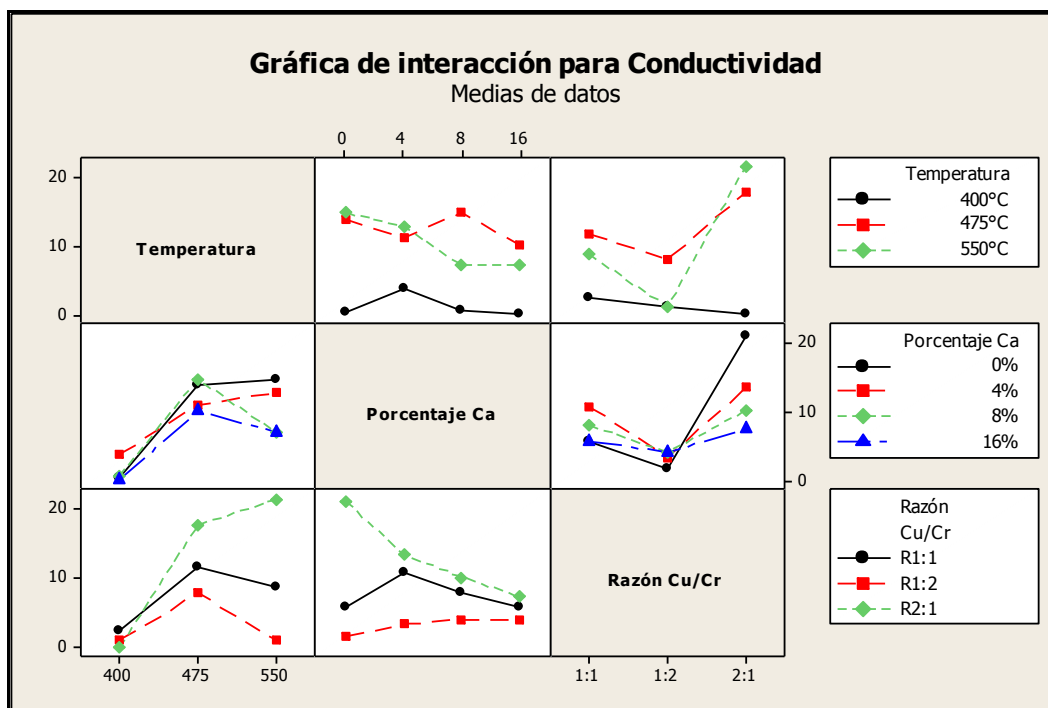


Figura 64. Gráfica de interacción de efectos principales de la conductividad de muestras.

De esta manera se concluye con el diseño de experimentos, y se concluye que todos los factores principales influyen en las dos variables dependientes (Temperatura de depósito, Porcentaje de Ca (acac) y Relación Cu/Cr), transmitancia y conductividad de películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$, también influye las interacciones dobles y triples, de las variables principales.

Capítulo 5. CONCLUSIONES.

5.1. Conclusiones.

1. Las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ fueron depositadas exitosamente mediante la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, exhibiendo buenas propiedades físicas y químicas.
2. El índice de refracción medido en las muestras es del orden de 1.8 para muestras con relación 1:1, pero este tiende a bajar conforme aumenta la temperatura de depósito, esto es reproducible para los cuatro porcentajes de dopante, el valor llega hasta 1,99 con 8% de Ca (acac).
3. La transmitancia de las películas resulta baja del orden de entre 30 – 75 % en la región visible. Las muestras con relación 1:2 son las que registran las mejores propiedades, mientras que las películas con relación 2:1 resultan poco transparentes, lo que hace imposible que las mismas puedan ser empleadas con una TCO.
4. Las muestras depositadas sin la adición de agua des-ionizada resultan más opacas, del orden de 10 – 35 % en la región visible, lo que hace evidente el beneficio óptico dado por la adición de H_2O .
5. Las películas resultaron con un ancho de banda prohibida promedio del orden de 3.14 eV en la relación 1:1.
6. Por difracción de rayos X se observó que las muestras depositadas a 400 °C resultan amorfas pero conforme aumenta la temperatura las películas son policristalinas, mostrando una estructura delafosita con grupo espacial R-3m y estructura rombohedral, sin la necesidad de tratamientos térmicos posteriores.
7. Se observó que con pequeñas cantidades de Ca (acac) en las películas, resulta benéfico para mejorar las propiedades eléctricas de las mismas. Las películas más conductoras son las obtenidas con relación 2:1, con una conductividad de hasta $37,99 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La relación 1:1 es la que le sigue, alcanza una conductividad de $15,97 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ con 4% Ca a/o. Con una relación 1:2 se midieron conductividades menores de $12,09 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

8. Las mejores películas fueron obtenidas con la relación 1:1, a 475 °C como temperatura de depósito y con 4% de Ca^{2+} a/o, con una transmitancia promedio del orden de 44,63% y una conductividad de $15,97 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Estas películas exhiben las propiedades requeridas de un TCO, es decir buena conductividad eléctrica y buena transmitancia.

9. Las películas con relación 1:2 tienen buenas propiedades ópticas pero malas eléctricas, mientras que las muestras con relación 2:1, tienen excelentes propiedades eléctricas, pero malas propiedades ópticas.

10. Mediante un diseño factorial general, se determinó que los tres factores principales, así como su interacción entre ellos, influyen de manera significativa tanto en la transmitancia de las muestras como en la conductividad eléctrica de las mismas.

5.2. Sugerencias y Trabajos a Futuro.

Con base en la literatura consultada se sugiere dar continuidad con las películas de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ en la caracterización eléctrica para alguna aplicación en específico, como LED junto con el ZnO. Lo anterior debido a que no existen trabajos publicados de diodos con la técnica de RPU.

Se sugiere también, realizar tratamientos térmicos en presencia de O^{2-} puro en las muestras obtenidas y observar si existe alguna mejora ya sea en sus propiedades ópticas o eléctricas de las mismas, sobre todo con las muestras obtenidas con relación 1:1.

5.3. Productos del Trabajo.

5.3.1. Presentaciones en Congresos.

Presentación de trabajo: “Spray Pyrolysis Deposition and Characterization of $\text{CuCrO}_x:\text{Ca}^{2+}$ Semiconducting Thin Films” en el **VI International Conference on Surface, Materials and Vacuum**, Mérida, Yucatán del 23 al 27 de Septiembre de 2013. **Autor:** G. Oropeza-Rosario, I. Sánchez-Alarcón, R. Martínez-Martínez, M. Aguilar-Frutis, G. Alarcón-Flores.

Presentación de trabajo: “Depósito y caracterización de películas delgadas semiconductoras de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ ” en las **IX Jornadas Politécnicas en Ciencia y Tecnología**, CIIDIR, Ciudad de Oaxaca del 11 al 14 de Noviembre de 2013. **Autor:** G. Oropeza-Rosario, R. Martínez-Martínez, M. Aguilar-Frutis.

5.3.2. Concursos.

“Óxido Conductores Transparentes de $\text{CuCrO}_2:\text{Ca}^{2+}$ depositados por Rocío Pirolítico Ultrasónico”, en el concurso de la **20^a Semana Nacional de Ciencia y Tecnología** celebrado en la ciudad de Oaxaca del 21 al 23 de Octubre de 2013. Obteniendo el **Primer Lugar** en el área de Ciencias de los Materiales, categoría Superior. **Autor:** G. Oropeza-Rosario, M. Archundia-Gutiérrez, R. Martínez-Martínez, M. Aguilar-Frutis.

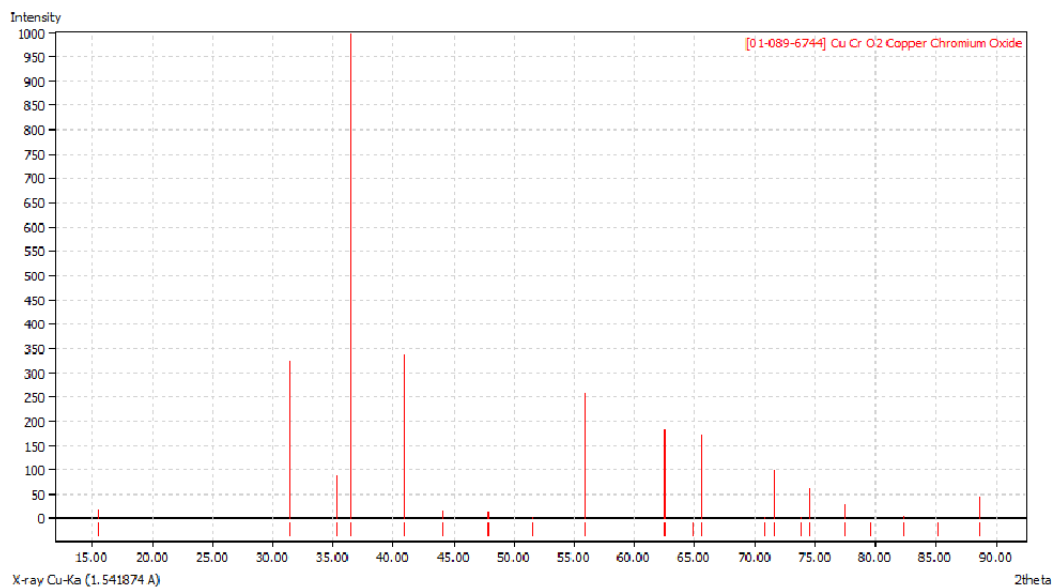
Lo anterior permitió participar a nivel nacional, presentando el mismo trabajo en el concurso de **Expo Ciencias Nacional** celebrado en la ciudad de Mazatlán, Sinaloa, en el área de Ciencias de los Materiales, del 20 al 23 de Noviembre de 2013, representando al estado de Oaxaca. **Autor:** G. Oropeza-Rosario, M. Archundia-Gutiérrez, R. Martínez-Martínez, M. Aguilar-Frutis.

Anexos.

Anexo I. Patrón de Difracción de Óxido de Cobre-Cromo.

Tarjeta Entry # 00 – 089 – 6744.

Diffraction Pattern Graphics



Entry # 00-089-6744

Phase classification

Name	Copper Chromium Oxide
Formula	CuCrO ₂
Pearson symbol	hR4
I/Icor	5.23
Quality	C (calculated)

Bibliographic data

Publication

Reference , Calculated from ICSD using POWD-12++ 211, 482 (1996)

Crystal structure

Published crystallographic data

Space group	R-3m (166)
Crystal system	rhombohedral
Cell parameters	a=2.9734 Å c=17.1 Å
Cell volume	130.93 Å ³
Z	3

Diffraction data				Peak list of sample No diffraction data present			
<i>Published diffraction lines</i>				<i>01-089-6744</i>			
d [Å]	Int.	hkl	Remark	2theta	Intensity	FWHM	
5.7	21	0 0 3		15.55	-	-	21.0
2.85	325	0 0 6		31.39	-	-	325.3
2.54633	91	1 0 1		35.25	-	-	91.0
2.46564	999	0 1 2		36.44	-	-	1000.0
2.20579	340	1 0 4		40.91	-	-	340.3
2.05713	18	0 1 5		44.02	-	-	18.0
1.9	15	0 0 9		47.88	-	-	15.0
1.77225	3	1 0 7		51.57	-	-	3.0
1.6447	260	0 1 8		55.91	-	-	260.2
1.4867	185	1 1 0		62.47	-	-	185.1
1.43857	2	1 1 3		64.81	-	-	2.0
1.42451	173	0 0 12	Doubly indexed line.	65.53	-	-	173.1
1.42451	173	1 0 10	Doubly indexed line.	65.53	-	-	173.1
1.33084	3	0 1 11		70.80	-	-	3.0
1.31813	101	1 1 6		71.59	-	-	101.1
1.28389	4	0 2 1		73.81	-	-	4.0
1.27317	63	2 0 2		74.53	-	-	63.0
1.23282	31	0 2 4		77.41	-	-	31.0
1.20496	2	2 0 5		79.55	-	-	2.0
1.17086	7	1 0 13	Doubly indexed line.	82.36	-	-	7.0
1.17086	7	1 1 9	Doubly indexed line.	82.36	-	-	7.0
1.139	1	0 0 15	Doubly indexed line.	85.20	-	-	1.0
1.139	1	0 2 7	Doubly indexed line.	85.20	-	-	1.0
1.10289	47	2 0 8	Doubly indexed line.	88.70	-	-	47.0
1.10289	47	0 1 14	Doubly indexed line.	88.70	-	-	47.0

Datos obtenidos del software Match Para la fórmula CuCrO.

Anexo II. Puntos Porcentuales de la Distribución $F_{0.05,v_1,v_2}$.

		Grados de Libertad del numerador (V1)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Grados de Libertad del numerador (V2)	V2										
	V1										
		161.40	199.50	215.70	224.60	230.20	234.00	236.80	238.90	240.50	241.90
	2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40
	3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96
	5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06
	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35
	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14
	10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98
	15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54
	20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35
	30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16
	40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08

Montgomery, D.C. 2004. Diseño y análisis de experimentos.

2ª. Ed. ISBN: 968-18-6156-6, Pp. 649.

Referencias Bibliográficas.

- [1] Pérez, M. en C. Lilia Martínez. Fabricación y Caracterización Óptica, Estructural y Eléctrica de Películas Delgadas Transparentes de Óxido de Estaño, Circonio y Zinc. México D.F.: Tesis de Doctorado, 2005.
- [2] Wild, R.K. y Flewitt, P.E.J. Physical Methods for Materials Characterisation. Institute of Physics Publishing, 1994.
- [3] Palomares, Ing. Maria Teresa Alejos. Fabricación y Caracteización de Óxidos Metálicos De Al y Zn: Propiedades Ópticas, Estructurales y Eléctricas. México D.F.: Tesis de Maestría, 2007.
- [4] Flores, Ing. Gilberto Alarcon. Obtención de Películas Delgadas de Óxido de Itrio Mediante la Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico y su Caracterización Estructural, Óptica y Eléctrica. México D.F.: Tesis de Maestría, 2006.
- [5] L. Brown, Theodore, y otros. Química, La Ciencia Central. México: Pearson Education, 2004.
- [6] D. S. Ginley, H. Hosono, and D. C. Handbook of Transparent Conductors. New York: Springer, 2010.
- [7] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Heda, H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids, 1996, Vol. 165, p. 198-200.
- [8] Advances in understanding of transparent conducting oxides. J. Robertson, R. Gillen, S.J. Clark. Thin Solid Films, 2012, Vol. 520, p. 3714-3720.
- [9] Vossen, J.L. y Kern, W. Thin Film Processes. Academic Press, 1978.
- [10] Turing the electronic structure of the transparent conducting oxide Cu_2O . Nolan, Michael y Elliott, Siman. Ireland: Thin Solid Films, 2008, Vol. 516, p. 1468 – 1472.
- [11] Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering. Parretta, A. y otros. s.l.: Phys. Stat. Sol., 1996, Vol. 155, p. 399.
- [12] Novel Spray-Pyrolysis Deposition of Cuprus Oxide Thin Films. Kosugi, Tsuyoshi y Kaneko, Shoji. Japan: J. Am. Ceram. Soc., 1998, Vol. 81, p. 3117 – 3124.
- [13] The structural and optical properties of Cu_2O films electrodeposited on different substrates. Liu, Y.L. y otros. Semicond. Sci. Technol., 2005, Vol. 20, p. 44.
- [14] Lide, David R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. USA: CRC Press, 2005.
- [15] Appel, J.H. y Hadley L.N. Phys. Rev. , 1961, Vol. 121, p. 359.

- [16] P-Type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . Kawazoe, H., y otros. *Nature*, 1997, Vol. 389, p. 939.
- [17] Properties of Strontium Copper Oxide Films. kudo, A. y otros. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, Vol. 73, p. 222.
- [18] First-principles study of transparent p-type conductive SrCu_2O_2 and related compounds. Nie, X., Wei, S.H. y Zhang, S.B. *Phys. Rev.*, 2002, Vol. B 65, p. 75111.
- [19] High-pressure x-ray study of Cu_2O and Ag_2O . Werner, A. y Hocheimer, H.D. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, Vol. B 25, p. 5929 – 5934.
- [20] Deposition of copper oxide, titanium oxide and indium tin oxide films by reactive magnetron sputtering. Popov, D.N. y Docheva, P.I. *Vacuum*, 1991, Vol. 42, p. 53.
- [21] Properties of High-Mobility Cu_2O Films Prepared by Thermal Oxidation. Matumura, H., Fujii, A. y Kitatani, T. *J. Appl. Phys.*, 1996, Vol. 35, p. 5631-5636.
- [22] Photovoltaic Cells of Electrodeposited Cuprous Oxide. Economou, N.A. y otros. In the Proceedings of European Communities, Photovoltaic Solar Energy Conference, 1979, Vol. The Netherlands, p. 1180-1185.
- [23] Photovoltaic Effect in Cu_2O -Cu Solar Cells Grow by Anodic Oxidation. Fortin, E. y Masson, D. *Solid State Electron.*, 1982, Vol. 25, p. 281-283.
- [24] Properties of Oxidized Copper Surface for Solar Applications I. Roos, A., Chibuye, T. y Karlsson, B. *Sol. Energy Mater.*, 1983, Vol. 7, p. 453-465.
- [25] Properties of Reactively-Sputtered Copper Oxide Thin Films. Drobny, V.F. y Pulfrey, D.L. *Thin Solid Films*, 1979, Vol. 61, p. 89-98.
- [26] Chemical Deposition Cu_2O Thin Films. Ristov, M. y Sinadinovski, Gj. *Thin Solid Films*, 1985, Vol. 123, p. 63-67.
- [27] Growth and characterization of chromium oxide coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering. Barshilia, Harish C. y Rajam, K.S. *Applied Surface Science*, 2008, Vol. 255, p. 2925–2931.
- [28] Growth and characterization of Cr_2O_3 thin films prepared by reactive AC magnetron sputtering. Khanna, A., Bhat, D.G. y Payzant, E.A. *Vac. Sci. Technol.*, 2006, Vol. 24, p. 1870-1877.
- [29] Ultra-thin Cr_2O_3 well-crystallized films for high transmittance APSM in ArF line. Lai, F.D y otros. *Microelectronic Engineering*, 2003, Vols. 67-68, p. 17-23.
- [30] Electrochromism of Cr oxide films. Azens, A. y otros. *Electrochimica Acta*, 1999, Vol. 44, p. 3059-3061.
- [31] Optical and durability properties of infrared transmitting thin films. Traylor, Kruschwitz JD y Pawlewicz, Wt. *Appl Opt.*, 1997, Vol. 36, p. 2157 – 2159.
- [32] Fan, J.C. y Spura, S.A. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, Vol. 30, p. 511.

- [33] Solar energy materials. Granqvist, C. G. Applied Physics A, 1991, Vol. 52, p. 83-93.
- [34] Optical properties of chromium oxide thin films deposited by electron-beam evaporation. Al-Kuhaili, M.F. y Durrani, S.M.A. Optical Materials, 2007, Vol. 29, p. 709–713.
- [35] Measurement and Calculation of Optical Band Gap of Chromium Aluminum Oxide Films. Eunah, Kim, Zhong-Tao, Jiang y Kwangsoo, Jpn. J. Appl. Phys., 2000, Vol. 39, p. 4820-4825.
- [36] Electrical and optical-properties of Cr₂O₃ films prepared by chemical-vapor-deposition. Cheng, Cs, Gomi, H. y Sakata H. Physica status solid. a, Applied research,, 1996, Vol. 155(2), p. 417-425.
- [37] Temperature effect on the electrical properties of chromium oxide (Cr₂O₃) thin films. Julkarnain, MD., y otros. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2011, Vol. 13, p. 485 – 490.
- [38] MOCVD route to stable, oxygen-rich, chromium-oxide films and their conversion to epitaxial Cr₂O₃. Boorse, R.S. y Burlitch, J.M. Chemistry of materials, 1994, Vol. 6, p. 1509-1515.
- [39] Chromium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition from Chromium Acetylacetonate and Chromium Hexacarbonyl. Maruyama, Toshiro y Akagi, Hisao. The Electrochemical Society, 1996, Vol. 143, p. 1955-1958.
- [40] Preparation and Characterization of Cr-O Films Grown by Low-temperature Chemical Vapor Deposition. Barradas-Olmos, F., Vargas-Garcia, J.R. y Cruz-Rivera, J.J. Materials Science Forum, 2002, Vols. 386-388, p. 353-358.
- [41] Plasma enhanced chemical vapor deposition of Cr₂O₃ thin films using chromium hexacarbonyl (Cr(CO)₆) precursor. Wang, J., Gupta, A. y Klein, T.M. . Thin Solid Films, 2008, Vol. 516, p. 7366–7372.
- [42] Role of chromium sublayers in the growth of highly crystalline (111)-oriented gold films on sapphire. Yukio, Ito, Keiko, Kushida y Hiroshi, Takeuchi. Journal of Crystal Growth, 1991, Vol. 112, p. 427–436.
- [43] Optical properties of Cr-Co oxide films obtained by chemical spray deposition: Substrate temperature effects. Noguchi, S. y Mizuhashi, M. Thin Solid Films, 1981, Vol. 77, p. 99-106.
- [44] Annealing effects on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings. Pang, X, y otros. Thin Solid Films, 2008, Vol. 516, p. 4685-4689.
- [45] Light-induced ESR in polycrystalline and thin films of Cr₂O₃. Sasaki, S, y otros. J Magn Mater, 2007, Vol. 310, p. 1008-1010.
- [46] Borisov, P., y otros. Integr. Ferroelectr., 2008, Vol. 99, p. 69.

- [47] Characterization of asymmetric rhombohedra twin in epitaxial a-Cr₂O₃ thin films by X-ray and electron diffraction. Mändar, H., y otros. *Thin Solid Films*, 2007, Vol. 515, p. 4570-4579.
- [48] Fabrication of transparent CuCrO₂:Mg/ZnO p-n junctions prepared by pulsed laser deposition on glass substrate. T.W. Chiu, K. Tonooka, N. Kikuchi. *Vacuum*, 2009, Vol. 83, p. 614-617.
- [49] Dry etching of CuCrO₂ thin films. W.T. Lim, P.W. Sadik, D.P. Norton, S.J. Pearton, F. Ren. *Applied Surface Science*, 2008, Vol. 254, p. 2359-2363.
- [50] Electrical transport and structural study of CuCr_{1-x}Mg_xO₂ delafossite thin films grown by pulsed laser deposition. P.W. Sadik, M. Ivill, V. Craciun, D.P. Norton. *Thin Solid Films*, 2009, Vol. 517, p. 3211-3215.
- [51] Characteristics of CuCr_{1-x}Mg_xO₂ films prepared by pulsed laser deposition. Da Li, Xiaodong Fanga, Zanhong Denga, Weiwei Donga, Ruhua Taa, Shu Zhoua. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 486, p. 462-467.
- [52] Preparation of CuAlO₂ and CuCrO₂ thin films by sol-gel processing. Stefan Götzendörfer, Christina Polenzky, Stephan Ulrich, Peer Löbmann. *Thin Solid Films*, 2009, Vol. 518, p. 1153-1156.
- [53] MOCVD of thin films of transparent, p-type conducting CuCrO₂ with delafossite structure, using acetylacetonates of copper and chromium as precursors. S. Mahapatra, A.U. Mane, M. S. Dharmaprakash, P. S. Bera, M. S. Hegde, and S. A. Shivashankar. *Indian Institute of Science*, 2002, Vol. 1, p. 1.
- [54] Electronic structure of CuCrO₂ thin films grown on Al₂O₃(001) by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy. D. Shin, J. S. Foord, R. G. Egdell, and A. Walsh. *Journal of Applied Physics*, 2012, Vol. 112, p. 113718.
- [55] Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type CuCr_{1-x}Mg_xO₂ transparent oxide semiconductor thin films. S.H. Lim, Suma Desu, A.C. Rastogi. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, Vol. 69, p. 2047-2056.
- [56] Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p-CuCrO₂ semiconductor oxide thin films. A. C. Rastogi, S. H. Lim, and S. B. Desu. *J. Appl. Phys.*, 2008, Vol. 104, p. 023712.
- [57] Improving the electrical conductivity of CuCrO₂ thin film by N doping. Guobo Dong, Ming Zhang, Xueping Zhao, Hui Yan, Chunyu Tian, Yonggang Ren. *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 256, p. 4121-4124.
- [58] Effect of pH on structural and morphological properties of spray deposited p-type transparent conducting oxide CuAlO₂ thin films. Madhav Singh, A. Ranga Rao, Viresh Dutta. *Materials Letters*, 2008, Vol. 62, p. 3613-3616.
- [59] Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO. Hiromichi, Ohta, Kawamura, Ken-ichi y Masahiro, Orit. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, Vol. 77, p. 475.

- [60] Aoki, T., Hatanaka, Y. y Look, D.C. Appl. Phys. Lett., 2000, Vol. 76, p. 3257.
- [61] R.L. Hoffman, J.F.Wager, M.K. Jayaraj, J. Tate. J. Appl. Phys., 2001, Vol. 90, p. 5763.
- [62] H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono. Solid State Commun. , 2002, Vol. 121, p. 15.
- [63] K. Tonooka, H. Bando, Y. Aiura. Thin Solid Films, 2003, Vol. 445, p. 327.
- [64] H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, H. Hosono. Appl. Phys. Lett. , 2003, Vol. 83, p. 823.
- [65] Fabrication of ZnO and CuCrO₂:Mg thin films by pulsed laser deposition with in situ laser annealing and its application to oxide diodes. Te-Wei Chiu, Kazuhiko Tonooka, Naoto Kikuchi. Thin Solid Films, 2008, Vol. 516, p. 5941-5947.
- [66] Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. Meagen A. Marquardt, Nathan A. Ashmore, David P. Cann. Thin Solid Films, 2006, Vol. 496, p. 146-156.
- [67] Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim. Applied Surface Science, 2006, Vol. 252, p. 7844–7848.
- [68] Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins. Thin Solid Films, 1999, Vol. 337, p. 176-179.
- [69] Versatility of chemical spray pyrolysis technique - Review. Patil, Pramod S. Materials Chemistry and Physics, 1999, Vol. 59, p. 185-198.
- [70] Barquibha, Pedro, y otros. Transparent Oxide Electronics from Materials to Devices. Lisboa, Portugal: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [71] The electrical and optical properties of indium zinc tin oxide thin films with different Sn/Zn ratio. Damisih, Hong Chan Ma, Jeong-Joo Kim, Hee Young Lee. Thin Solid Films, 2012, Vol. 520, p. 3741–3745.
- [72] A Study of the Optimal Process Conditions of AZO:H₂ Thin Film for Maximization of the Transmittance of a Blue GaN Light-Emitting Diode with a Wavelength of 470 nm. Seung-Taek Hwang, Choon-Bae Park, Geun C. Hoang. Trans. Electr. Electron. Mater., 2010, Vol. 11, p. 279.
- [73] New transparent conducting ZnO–In₂O₃–SnO₂ thin films prepared by magnetron sputtering. T Minami, T Kakumu, K Shimokawa, S Takata. Thin Solid Films, 1998, Vol. 317, p. 318-321.
- [74] Statistical Review of World Energy June 2007.
<http://www.bp.com/statisticalreview>, 2007.

- [75] Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides. Lany, S. y Zunger, A. *Physical Review Letters*, 2007, Vol. 98, p. 45501.
- [76] SrCu₂O₂: A p-type conductive oxide with wide band gap. A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe. *Applied Physics Letters*, 1998, Vol. 73, p. 220–222.
- [77] p-Type conductivity in the delafossite structure. R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tateb, A.W. Sleight. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, Vol. 3, p. 265–270.
- [78] A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II–VI and I–III–VI₂ compounds. S B Zhang, S H Wei, A Zunger. *Journal of Applied Physics*, 1998, Vol. 83, p. 3192-3196.
- [79] The pyrosol process of an ultrasonically generated aerosol. Joubert, M. Langlet J.C. *International of Union of Pure & Applied Chemistry*, 1993.
- [80] Rayleigh, J.W.S. *The Theory of Sound*. New York: Dover Publications, 1945.
- [81] Lang, R.J. *J. Acust. Soc. Am.*, 1962, Vol. 34, p. 6.
- [82] Thin layers deposited by the pyrosol process. G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde. *Thin solid Films*, 1981, Vol. 77, p. 81-83.
- [83] A study of the dielectric characteristics of aluminum oxide thin films deposited by spray pyrolysis from Al(acac)₃. M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony, G. Plesch, S. Jimenez-Sandoval. *Thin Solid Films*, 2001, Vol. 389, p. 200-206.
- [84] Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. Goncalves, D. y Eugene, A. *Quimica Nova*, 2002, Vol. 25, p. 794-800.
- [85] Azzam, R. M. A. y Bashara, N. M. *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam : North Holland personal library, 1999.
- [86] Monroy, Ing. Delfino Cornejo. Efectos de los parámetros de deposición y sustrato sobre las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de ZnO. México D.F.: Tesis de maestría: 2006.
- [87] Beiser, Arthur. *Conceptos de Física Moderna*. México: McGraw-Hill, 1977.
- [88] Newbury, D. E., et al. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X - ray Microanalysis*. New York: Plenum, 1986.
- [89] Goldstein, J. I., et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, 1981.
- [90] Watt, I. M. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. London: Cambridge University Press, 1997.
- [91] <http://www.veeco.com>. consultado: 13/12/2013

[92] Schroder, Dieter K. Semiconductor material and device characterization. Jhon Wiley & Sons, Inc.

[93] Gurierrez Pulido, Humberto y De la Lara Salazar, Román. Análisis y diseño de experimentos . México D.F.: Mc. Graw Hill, 2008.

[94] Montgomery, Douglas C. Diseño y análisis de experimentos. New York: Limusa Wiley, 2004.

[95] Magnetic and transport properties of delafossite oxides $\text{CuCr}_{1-x}(\text{Mg}; \text{Ca})_x\text{O}_2$. T. Okudaa, T. Onoea, Y. Beppua, N. Teradaa, T. Doia, S. Miyasakab, Y. Tokurac. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, Vol. 310, p. 890-892.

[96] Discovery-based design of transparent conducting oxide films. Exarhos, Gregory J. y Zhou, Xiao-Dong. Thin Solid Films, 2007, Vol. 515, p. 7025–7052.