



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE CINC DOPADO CON FLÚOR
(ZnO:F) OBTENIDAS POR ROCÍO PIROLÍTICO EN DIFERENTES
CONDICIONES**
(Modalidad: Tesis de grado)

JAVIER EDUARDO VILLARROEL CAÑA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2018



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE CINC DOPADO CON FLÚOR
(ZnO:F) OBTENIDAS POR ROCÍO PIROLÍTICO EN DIFERENTES
CONDICIONES**
(Modalidad: Tesis de grado)

JAVIER EDUARDO VILLARROEL CAÑA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2018

PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE CINC DOPADO CON FLÚOR (ZnO:F)
OBTENIDAS POR ROCÍO PIROLÍTICO EN DIFERENTES
CONDICIONES

APROBADO POR:

Prof. Euclides Velazco
Asesor

Prof. Francisco Pérez
Coasesor

Jurado principal

Jurado principal

INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS	II
LISTA DE TABLAS	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VI
RESUMEN	VI
INTRODUCCIÓN	1
Mecanismo de nucleación y crecimiento de capas delgadas.....	6
Conductividad eléctrica	8
Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización	9
Caracterización óptica	9
Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)	9
Transmitancia y absorbancia	10
Caracterización eléctrica.....	11
Método de Kelvin o de las cuatro puntas	11
Figura de mérito	13
METODOLOGÍA	14
Tratamiento previo para los sustratos	14
Desengrasado de los sustratos.....	14
Ataque químico	15
Soluciones precursoras.....	15
Proceso de síntesis.....	16
Determinación del espesor de las películas	17
Caracterización óptica.....	17
Caracterización eléctrica.....	17
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
CONCLUSIONES	31

RECOMENDACIONES	32
BIBLIOGRAFÍA	33

DEDICATORIA

A:

Dios, dueño de mi vida, por haberme dado la inteligencia, constancia, paciencia y fuerza necesaria para superar todas las materias de esta difícil, pero fascinante carrera.

Mi madre, Felicia Caña, por haberme dado su apoyo en todo momento, brindarme todas las facilidades necesarias para sobrellevar estos años, creer siempre en mí y ser el motor de mi vida, sin ella esta meta nunca la hubiese realizado, ¡Feli te amo!.

Mi padre, por toda la ayuda brindada durante toda mi vida y todas las enseñanzas inculcadas desde mi nacimiento.

Mis tíos, Emilia, Juana, Benito, Santiago, Fernando, César, Mery, Carmen, Alcides, Reinaldo y Vicente, y a mis abuelos por su apoyo incondicional.

Mis primos Natalia, Luisangela, Luisa, Javier, Ronald, Robert y Andry, por estar siempre a mi lado y nunca decir que no.

Mis compañeros de clases, por la amistad brindada en estos años, su colaboración y ayudarme a comprender algunos temas.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Euclides Velazco, asesor de este proyecto, por darme todas las facilidades necesarias para la realización de esta tesis, estar siempre disponible para aclarar cualquier duda y por haberme ayudado a cumplir esta meta.

Al profesor Francisco Alfonzo Pérez, co-asesor de esta tesis, por su apoyo.

A todos los profesores de la Universidad de Oriente que contribuyeron en mi formación, y se esforzaron por impartir una educación de calidad, sin importar los tiempos vividos.

Al TSU Etzel Guerra, del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente, por la ayuda brindada.

A todas aquellas personas e instituciones que de una u otra forma ayudaron con la realización de este proyecto.

¡A todos, mil gracias!

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades eléctricas de los OCT más comunes, (18).	6
Tabla 2. Parámetros de la síntesis de las películas de ZnO:F.	16
Tabla 3. Espesor obtenido para las películas de ZnO:F en función de la concentración del átomo dopante.	18
Tabla 4. Espesor de películas delgadas de ZnO:F depositadas manteniendo los mismos parámetros de depósito.	19
Tabla 5. FDM para las películas delgadas sintetizadas variando la concentración del átomo dopante.	23
Tabla 6. FDM para las películas delgadas sintetizadas variando la concentración de cinc.	25
Tabla 7. FDM para las películas delgadas sintetizadas variando el volumen de solución precursora.	27
Tabla 8. FDM para las películas delgadas sintetizadas variando la distancia entre la boquilla atomizadora y el sustrato.	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de la técnica del rocío pirolítico.	3
Figura 2. Mecanismo de crecimiento de una capa.....	7
Figura 3. Estructuras de bandas para un sólido a) conductor, b) semiconductor y c) aislantes.....	9
Figura 4. Excitación de un átomo.....	10
Figura 5. Interacción de la radiación electromagnética con la muestra.....	10
Figura 6. Circuito usado para determinar la resistencia de un material por el método de Kelvin.	11
Figura 7. Montaje experimental utilizado para la síntesis.....	16
Figura 8. Esquema del sistema de las cuatro puntas.....	17
Figura 9. Espesores obtenidos para una película en distintas zonas de la película.....	19
Figura 10. Espectros de transmitancia para películas de ZnO:F usando varias concentraciones de flúor.....	20
Figura 11. Gráficas corriente-voltaje de las películas sintetizadas variando la concentración de flúor.....	21
Figura 12. Resistencia superficial de las películas sintetizadas usando distintas concentraciones de átomo dopante.	22
Figura 13. Espectros de transmitancia para películas de ZnO:F usando varias concentraciones de cinc.....	24
Figura 14. Resistencia superficial de las películas sintetizadas usando distintas concentraciones de cinc.....	24
Figura 15. Espectros de transmitancia para películas de óxido de cinc dopado con flúor usando varios volúmenes de solución precursora.....	26
Figura 16. Resistencia superficial de las películas sintetizadas con varios volúmenes de solución precursora.....	27

Figura 17. Espectros de transmitancia para películas de óxido de cinc dopado con flúor usando varias distancias boquilla-sustrato.....	28
Figura 18. Resistencia superficial de las películas sintetizadas variando la distancia entre la boquilla atomizadora y el sustrato.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS

ZnO:F	óxido de cinc dopado con flúor
OCT	óxidos conductores transparentes
E_g	Brecha de energía
FDM	figura de mérito
R_s	Resistividad superficial

RESUMEN

Se sintetizaron películas delgadas de óxido de cinc dopado con flúor (ZnO:F) sobre sustratos de vidrio a 450 °C, mediante la técnica simple y económica de rocío pirolítico. Las películas fueron preparadas usando una solución alcohólica de cloruro de cinc mezclada, en igual volumen, con una solución de ácido fluorhídrico. El rocío se realizó con un nebulizador comercial, de los empleados en aplicaciones médicas, utilizando distintas concentraciones del elemento dopante (0,2; 0,3; 0,4 y 0,5 mol/l) y de Zn (0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 mol/l), distancias entre la boquilla del atomizador y el sustrato (2,0; 3,0; 4,0 y 5,0 cm) y volúmenes de solución precursora (2,0; 4,0; 6,0 y 8,0 ml). Las películas obtenidas se caracterizaron ópticamente utilizando un espectrómetro de UVvisible, observándose que todas las películas son transparentes en el rango visible, con transmitancias entre (70 y 90) %. El valor mínimo de resistividad obtenido fue de 2,641 Ω/\square .

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los dispositivos tecnológicos fabricados en la actualidad por cualquier rama de la industria (electrónica, mecánica, óptica, energía, transporte, deporte, entre otras), requieren en algún momento de su construcción, de la síntesis y el apilamiento sucesivo de pequeñas capas de materiales sólidos, que se denominan películas delgadas. Estas películas, por su extrema delgadez y fragilidad, no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor, que presentan propiedades físicas y químicas distintas, denominados sustratos (1).

Las películas delgadas suelen definirse como capas sólidas de materiales muy finos. Las cuales son creadas por la incidencia de átomos o moléculas, sobre la superficie de un sustrato. Como criterio generalizado, se consideran películas delgadas aquéllas con espesores menores a un micrómetro (2).

En términos generales, las películas delgadas se emplean para dos finalidades: la más simple, optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren e incluso dotarlos de propiedades nuevas. En este caso, las películas delgadas se denominan con el término “recubrimiento”. La segunda aplicación general es la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, siendo este último, un soporte físico (1).

Para que una película delgada cumpla con su cometido, ya sea empleada como recubrimiento o formando parte de una multicapa estratificada, es necesario que la misma tenga perfectamente definidas, entre otras, las siguientes

características: su grosor, su composición química (con estequiometrias que pueden ser muy complejas), el control de impurezas (que en los casos más exigentes pueden llegar a ser de una parte en varios millones), su estructura (cristalina, amorfa, mono o policristalina, polimorfismo o microestructura cristalina), tamaño, orientación, textura, entre otros. Estas características composicionales y estructurales determinarán las propiedades de cada capa y del conjunto, como por ejemplo:

- Naturaleza eléctrica: conductora, aislante o semiconductor.
- Comportamiento frente a la luz: transparente, reflectante o absorbente.
- Comportamiento mecánico: duro, blando, frágil, tenaz, entre otros.
- Comportamiento magnético: ferromagnético, antiferromagnético o paramagnético.
- Comportamiento químico: reactivo, inerte, catalítico, sensor, biocompatible, biocida, entre otros (3).

Por su delgadez, se precisa para la fabricación de películas delgadas, reactores y técnicas especiales que se hallan en continua evolución y progreso, dado el interés de la industria por desarrollar dispositivos mejorados, aumentar su producción y abaratar su precio. Igualmente, se necesitan instrumentos y técnicas de caracterización muy sofisticados para lograr la determinación precisa de las propiedades requeridas (4).

Estas películas pueden ser depositadas por diversas técnicas como pulverización catódica, evaporación en vacío (5), depósito químico en fase vapor (6), sol-gel (7) y rocío pirolítico. Esta última presenta las ventajas de fácil manejo, bajo costo y gran adaptabilidad a procesos industriales; además de proporcionar excelentes resultados en las propiedades de películas delgadas. En la técnica del rocío pirolítico, la solución iónica de los compuestos que contienen a los precursores del óxido de cinc es arrastrada por el gas portador

hasta una boquilla, dónde es rociada en gotas muy pequeñas sobre un sustrato caliente, provocándose la evaporación del solvente y una reacción de las sales. La calidad y tipo de crecimiento de las películas dependerán de la temperatura y tipo de sustrato, de los flujos de la solución y del gas portador (3). En la figura 1 se muestra un diagrama esquemático donde se refleja las partes de esta técnica.

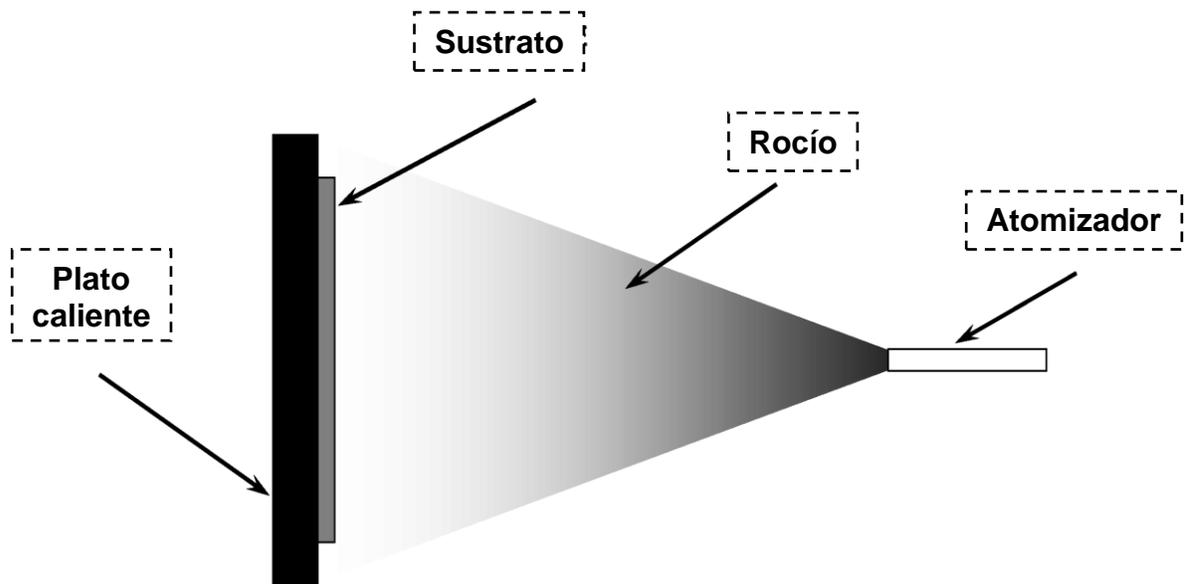


Figura 1. Diagrama esquemático de la técnica del rocío pirolítico.

Cuando se preparan películas delgadas por técnicas de depósito convencionales, por lo general, los óxidos resultan ser no-estequiométricos, dando lugar a un material de conductividad tipo n , con valores de resistividad muy por debajo de su valor intrínseco. Además, la mayoría de estos materiales en forma de película, presentan alta transmisión en el UV cercano y visible, por lo cual resultan muy convenientes como ventana óptica en dispositivos optoelectrónicos (8).

Por su aplicación, la mayoría de las películas delgadas sintetizadas son películas semiconductoras de óxidos metálicos, pues éstas son consideradas como buenas conductoras eléctricas y transparentes a la luz visible, lo cual posibilita su aplicación en la conversión fotovoltaica, así como en otros dispositivos electrónicos (9).

Los semiconductores se utilizan ampliamente en el campo de la electrónica y las telecomunicaciones, pero también han tenido una gran intervención en el ámbito de la Química, en donde se les ha utilizado como electrodos en celdas voltaicas y electrolíticas (10), así como materiales catalizadores (11). Por su naturaleza resistiva, los óxidos metálicos se comenzaron a usar en la industria como aislantes en una gran cantidad de circuitos electrónicos, en sustitución de los cerámicos, hasta el descubrimiento de sus propiedades semiconductoras en películas delgadas (12). Un semiconductor se define como un compuesto que se comporta como un conductor o un aislante dependiendo de diversos factores, tales como: la radiación que se le incide, presión, temperatura del ambiente en el que se encuentre, entre otros. Éstos suelen clasificarse de acuerdo con su pureza en intrínsecos, aquellos que no presentan ningún tipo de impurezas en su estructura, y en extrínsecos, que por el contrario presentan pequeñas cantidades de impurezas. Los semiconductores extrínsecos se clasifican a su vez, dependiendo del tipo de impureza, en semiconductores extrínsecos de tipo p y de tipo n, estas impurezas se impregnan en los semiconductores a través de un proceso llamado dopaje (13).

El dopaje se ha estudiado ampliamente para alterar las propiedades de nanocristales en formas deseables y controlables. Los dopantes pueden influir fuertemente en el comportamiento electrónico de los semiconductores. La adición de una impureza con un solo electrón de valencia más que el átomo de acogida, hace que este done su electrón extra al semiconductor (dopaje tipo n) incrementando en gran medida la conductividad intrínseca del semiconductor

(14), en las películas de óxido de cinc dopado con flúor se reemplazan algunos átomos de oxígeno por flúor.

Los óxidos conductores transparentes (OCT) son óxidos metálicos que, generalmente, son binarios o ternarios compuestos por uno o dos metales de pos-transición, In, Sn, Zn, Cd, entre otros (15). Ocupan un lugar relevante en la sociedad moderna por sus múltiples aplicaciones en productos de consumo diario. Televisores de pantalla plana y alta definición (plasma, cristal líquido, LCD, o de diodos orgánicos emisores de luz, OLED), pantallas táctiles, ventanas inteligentes o de baja emisión térmica de gran uso en arquitectura, ventanas para hornos de microondas y neveras, sensores químicos, electroquímicos y de estado sólido, revestimientos resistentes a la abrasión y a la corrosión, eliminación de escarcha en vidrios de automóviles, aviones y embarcaciones, celdas solares fotovoltaicas de películas delgadas y hasta en la fabricación de transistores en la naciente industria de la electrónica transparente (16).

Estos óxidos pertenecen a una clase única de materiales que muestran simultáneamente alta transparencia y alta conductividad. Estas propiedades son antagónicas en la naturaleza: los buenos conductores reflejan la radiación electromagnética en el rango visible mientras que los buenos aislantes la dejan pasar, es decir, son transparentes. Esta inusual combinación de transparencia y conductividad sólo se logra con materiales que presentan características muy particulares: brecha de energía (E_g) mayor que 3 eV, concentración de portadores mayoritarios (electrones o huecos) por encima de 10^{19} cm^{-3} y movilidades mayores que $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. El primer OCT del que se tenga conocimiento es el CdO, descubierto en 1907 por Badeker en forma de película delgada (17). Desde entonces estos óxidos experimentaron un crecimiento lento en su uso, pero en los últimos años su crecimiento ha sido casi explosivo. Los OCT más comunes son los óxidos binarios CdO, In_2O_3 , SnO_2 y ZnO. Todos

muestran conductividad tipo n y satisfacen las condiciones anteriormente citadas, tal como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades eléctricas de los OCT más comunes, (18).

Material	E_g (eV)	Conductividad (S/cm)	Densidad electrónica (cm^{-3})	Movilidad (cm^2/Vs)
In ₂ O ₃	3,75	10 000	$> 10^{21}$	35,00
SnO ₂	3,60	5 000	$> 10^{20}$	15,00
ZnO	3,35	8 000	$> 10^{21}$	20,00
CdO	2,50	2 000	$> 10^{20}$	19,00

Un detalle interesante de los OCT es que los metales que los forman, In, Sn, Zn y Cd, tienen una configuración electrónica común, $(n-1)d^{10}ns^2$, una fuerte interacción entre los estados 2p del oxígeno ($\text{O}:1s^22s^22p^6$) y los estados ns del metal dando lugar a una estructura de bandas cualitativamente similar para todos estos óxidos.

Mecanismo de nucleación y crecimiento de capas delgadas.

El crecimiento de una película delgada ocurre por la acumulación de átomos sobre la superficie de un sustrato. Las características físicas del sustrato, así como las condiciones en las que se encuentra, afectan la manera en la que los átomos se acumulan en la superficie. En términos generales, el proceso que ocurre en el depósito de una capa es el siguiente (ver figura 2): El átomo incide a una velocidad, temperatura y ángulo de incidencia con respecto a la normal del sustrato (a). Por sus parámetros de incidencia y las condiciones del sustrato, el átomo puede ser reflejado prácticamente sin presentarse una interacción (b). Por otro lado, si las condiciones son adecuadas, el átomo puede ser adsorbido y difundido a lo largo de la superficie (c) hasta que encuentra un punto adecuado para acomodarse (d), llamado sitio de nucleación, alrededor

del cual se acomodan otros átomos adsorbidos (e). Por último, cuando los sitios de nucleación se llenan por completo, los sitios de nucleación sufren coalescencia y se forma la primera capa (f).

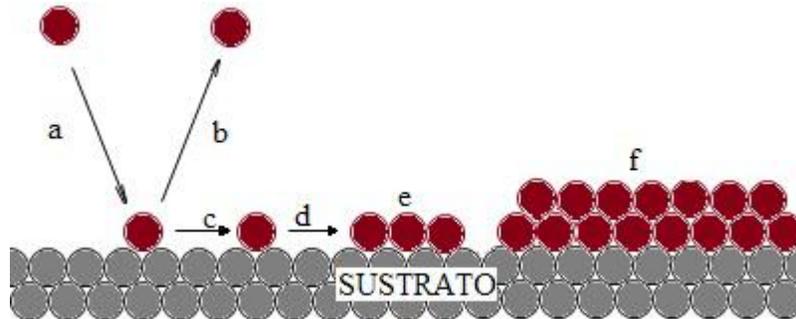


Figura 2. Mecanismo de crecimiento de una capa.

Una vez en la superficie, el átomo puede sufrir adsorción o desorción dependiendo del tipo de interacción que tenga con los átomos del sustrato: si es fuerte, el tiempo de permanencia puede ser alto y el átomo puede terminar adsorbido por el sustrato. Si la interacción es débil el átomo puede ser reflejado. Mientras la partícula alcanza el equilibrio térmico con la superficie, puede moverse hasta perder su energía cinética y ser adsorbido o en alguno de sus saltos de posición puede aún tener suficiente energía como para dejar el sustrato en un proceso de desorción, que puede ser causado por la temperatura del sustrato.

El proceso de difusión ocurre durante el tiempo hasta el cual la partícula encuentre un lugar con mayor energía de enlace en la superficie del sustrato. Estos sitios son generalmente vacancias en el arreglo cristalino del sustrato o enlaces no saturados que por lo regular se encuentran en defectos superficiales como escalones o bordes. En este lugar ocurre la nucleación de las partículas que van a formar la capa. Por esta razón, en el depósito de capas se buscan superficies de baja rugosidad o que tengan una distribución superficial uniforme de estos defectos para que la nucleación tenga una probabilidad de ocurrir en toda la superficie al mismo tiempo. La difusión de partículas en la superficie en

sitios con mayores energías de enlace ocurre para partículas con mayor energía cinética ya que si las partículas incidentes tienen baja energía, pueden depositarse en sitios que no necesariamente poseen la mayor energía de enlace. Por último, para que la difusión no termine en desorción de la partícula, el tiempo promedio de permanencia en la superficie debe ser mayor que el tiempo promedio de difusión de la partícula entre dos puntos de fuerte adsorción (18).

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica en los materiales, depende del número de electrones disponibles para participar en el proceso de conducción, esta cantidad se encuentra relacionada con la estructura de sus bandas de energía y la manera en la cual, estas bandas pueden ser ocupadas por electrones (19).

De acuerdo con la teoría cuántica, los átomos tienen niveles de energías discretos cuando estén aislados (20). Sin embargo, si se toma en cuenta un material sólido que se encuentra formado por una gran cantidad de átomos (un cristal) la situación cambia. Por ejemplo, si se considera que los átomos de un material se aproximan, entonces sus funciones de onda comienzan a traslaparse ocasionando que cada nivel se divida en N niveles con diferentes energías (21). En la figura 3, se muestra un esquema de la estructura de bandas de materiales conductores, aislantes y semiconductores. En general, la banda de valencia se encuentra completamente llena de portadores de carga, mientras que la banda de conducción está completamente vacía. En los incisos (b) y (c) las bandas se encuentran separadas por una banda de energía prohibida E_g . En estos casos, si los electrones que se encuentran en la banda de valencia son excitados con una energía aproximadamente igual a la E_g pueden pasar a la banda de conducción y generar corriente. Durante este proceso el electrón deja un hueco en la banda de valencia, el cual se puede

comportar como un portador de carga positiva, con la misma carga en magnitud que la del electrón. Si los huecos y electrones se crean exclusivamente mediante excitación térmica, se denominan portadores de carga intrínsecos y la conductividad originada por estos portadores se denomina conductividad intrínseca, dando lugar a los semiconductores intrínsecos (22).

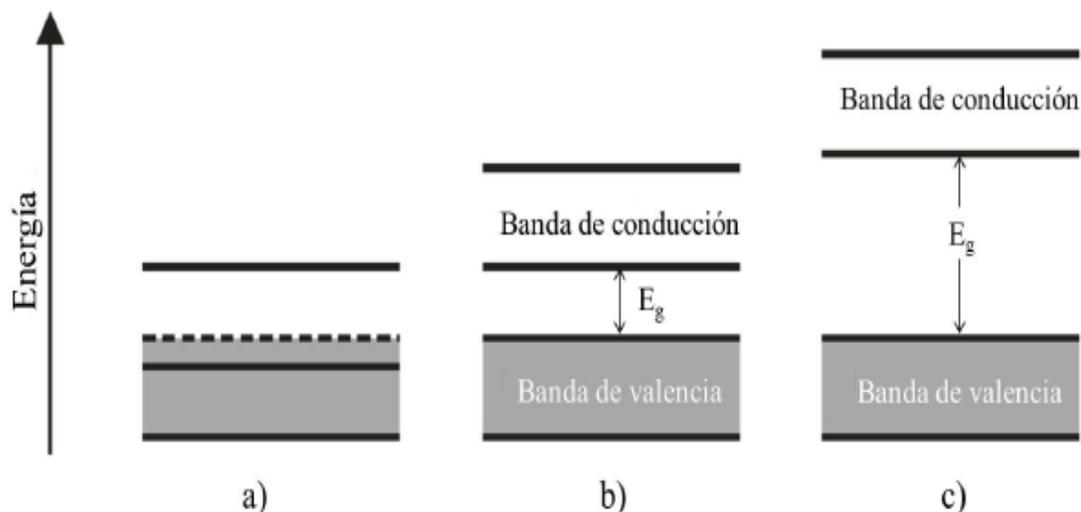


Figura 3. Estructuras de bandas para un sólido a) conductor, b) semiconductor y c) aislantes.

Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización

Caracterización óptica

Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopia UV- vis utiliza la radiación electromagnética de las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético (200 a 800 nm). Esta radiación, que se hace incidir sobre la muestra, parcialmente es absorbida generando una transición entre los niveles energéticos de la muestra. Es decir, un átomo o molécula pasa al estado excitado y posteriormente se relaja (figura 4) regresando a su estado base, liberando la energía en forma de calor o por

medio de una reacción fotoquímica. Finalmente el resto de la radiación inicial es transmitida y también parte de ésta es reflejada (23).

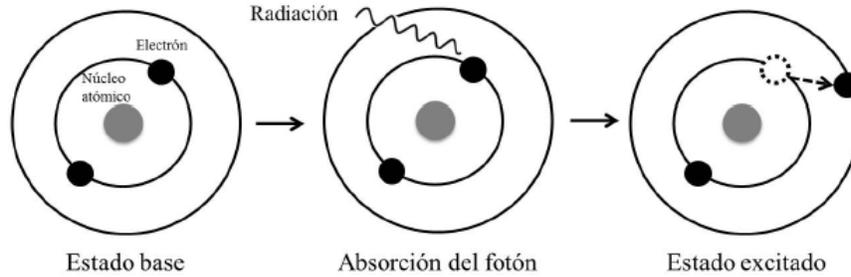


Figura 4. Excitación de un átomo.

Transmitancia y absorbancia

Cuando un haz de radiación monocromático de una determinada longitud de onda atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de radiación absorbida es la diferencia entre la radiación de haz incidente I_0 y la transmitida I (figura 5). La cantidad de radiación absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se da como porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$\%T = \frac{I_0}{I} \cdot 100 \quad [3]$$

La absorbancia se define como:

$$A = -\log T \quad [4]$$

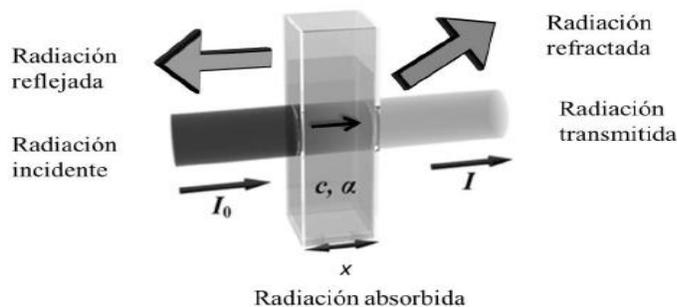


Figura 5. Interacción de la radiación electromagnética con la muestra.

La radiación transmitida se ve atenuada debido a que parte de la radiación incidente es absorbida, decreciendo con la distancia x recorrida por el haz (24):

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad [5]$$

donde α es el coeficiente de absorción, característico del material y varía con la longitud de onda de la radiación incidente. El parámetro x se mide desde la superficie donde se incide la radiación hasta el interior del material, es decir es el espesor de la muestra (25).

Caracterización eléctrica

Método de Kelvin o de las cuatro puntas

La técnica de cuatro puntas o método de Kelvin es uno de los métodos más usado para medir la resistividad de ciertos sólidos. Fue desarrollada originalmente por Lord Kelvin, más tarde perfeccionada por Frank Wenner, a comienzos del siglo XX, que la utilizó para medir la resistividad de muestras de tierra. En Geofísica se la conoce como método Wenner. También se utiliza ampliamente en la industria de los semiconductores para controlar el proceso de producción (26). Este método, ilustrado esquemáticamente en la figura 6, hace uso de dos circuitos vinculados. Por un circuito se hace circular la corriente (circuito exterior en la figura 6).

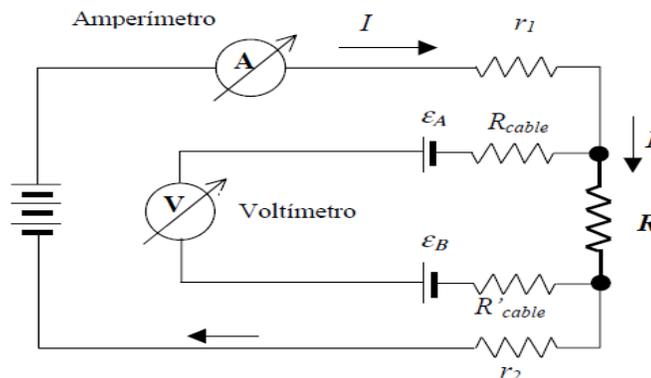


Figura 6. Circuito usado para determinar la resistencia de un material por el método de Kelvin.

Como los voltímetros modernos tienen altas resistencias internas, por el circuito de medición de la tensión (circuito interior de la figura) prácticamente no circula corriente. La tensión medida será en este caso:

$$V^+ = \varepsilon_A + I^+ \cdot R - \varepsilon_B \quad [6]$$

El superíndice (+) indica que la corriente circula como se indica en la figura 9. Usamos el superíndice (-) cuando la dirección de la corriente se invierte, invirtiendo la fuente, pero sin alterar el resto del circuito. En este caso la tensión medida por el voltímetro será:

$$V^- = \varepsilon_A - I^- \cdot R - \varepsilon_B \quad [7]$$

Restando las ecuaciones [6] y [7] tenemos:

$$V^+ - V^- = I^+ + I^- R \quad [8]$$

Por lo tanto, invirtiendo el sentido de circulación de la corriente y tomando la diferencia de los potenciales medidos, podemos anular el efecto de los potenciales de contacto, de la ecuación 8 obtenemos:

$$R = \frac{V^+ - V^-}{I^+ + I^-} = \frac{V^+ - V^-}{2I} \quad [9]$$

Donde la aproximación se cumple si $I^+ \approx I^- = I$. Tenemos así que el método de las cuatro puntas nos permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los cables y contactos y los potenciales de contacto (27).

Figura de mérito

La figura de mérito, FDM por sus siglas en inglés, es una magnitud utilizada para caracterizar el desempeño o desarrollo de un dispositivo, sistema o método, en relación con sus alternativas. En ingeniería, la FDM es frecuentemente definida para materiales particulares o dispositivos para determinar su utilidad relativa para alguna aplicación (28). La FDM para evaluar un OCT suele representarse por ϕ y es calculada usando la ecuación propuesta por Haacke (29).

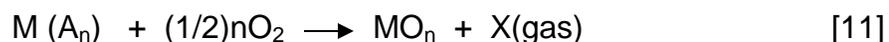
$$\phi = \frac{T^{10}}{R_s} \quad [10]$$

Donde T es la transmitancia óptica y R_s la resistencia superficial de la película. Los requerimientos de las películas delgadas de los OCT es que tengan la conductividad eléctrica más alta posible combinado con la transmitancia óptica más alta posible (30), con lo que se ha de maximizar el valor de la FDM para el mejor OCT.

En la siguiente investigación, se caracterizaron películas delgadas semiconductoras de ZnO:F sintetizadas mediante la técnica del rocío pirolítico a diferentes concentraciones del átomo dopante y de Zn, distancias entre boquilla y sustrato, y diferentes volúmenes de solución precursora.

METODOLOGÍA

Se sintetizaron películas delgadas de óxido de cinc dopado con flúor sobre la superficie de vidrios portaobjetos de 26 mm x 76 mm y espesor aproximado de 1,0 mm, de los utilizados en los microscopios, a través de la técnica de rocío pirolítico, la cual consiste en dirigir una niebla hacia una superficie mantenida a una temperatura alta (entre 300 y 800 °C). Durante el proceso de pirolisis ocurre la reacción, por activación térmica sobre un sustrato caliente, entre diferentes especies químicas que se encuentran en fase líquida o de vapor. La reacción básica en la formación de óxidos se puede expresar mediante la ecuación:



donde M es el catión metálico, A es el anión y X (gas) es la especie volátil generada del anión al ser desplazado por el oxígeno (31).

Tratamiento previo para los sustratos

Las películas fueron depositadas sobre vidrios portaobjetos. Estos se sometieron a un proceso de limpieza que consistió en dos etapas: desengrasado y ataque químico.

Desengrasado de los sustratos

Los vidrios portaobjetos se lavaron con detergente líquido, seguidamente se limpiaron con una esponja suave, para evitar rayarlos, luego se enjuagaron con abundante agua de la llave, y después con agua destilada. Inmediatamente, los sustratos se colocaron en una mezcla de acetona y etanol, y finalmente se dejaron secar al aire libre.

Ataque químico

Los sustratos desengrasados y secados se colocaron en un vaso de precipitados de 500 ml, después el vaso se llenó con una solución de agua destilada y ácido nítrico, la cual se llevó a ebullición por 1 hora, luego se dejó enfriar la solución hasta temperatura ambiente. Seguidamente, los sustratos se enjuagaron uno a uno con suficiente agua destilada y se secaron en la estufa antes de ser recubiertos.

Soluciones precursoras

Las películas de ZnO:F fueron preparadas utilizando una solución alcohólica de acetato de cinc unida en igual volumen a una solución acuosa de ácido fluorhídrico.

Las soluciones de acetato de cinc y ácido fluorhídrico se prepararon siguiendo el siguiente procedimiento:

- Acetato de cinc: A 40 ml de ácido clorhídrico (HCl) concentrado se le agregaron 5 gotas de ácido nítrico (HNO_3) y 13,08 g de acetato de cinc. Seguidamente, la solución se calentó hasta la disolución total del acetato y evaporación del exceso de HCl, luego se trasvasó a un balón aforado de 100 ml y se enrazó con metanol.
- Ácido fluorhídrico: Se diluyó en metanol ácido fluorhídrico (HF) concentrado (49% de pureza), en un balón aforado de 100 ml hasta obtener las concentraciones deseadas.

Con la finalidad de obtener las mejores condiciones para la deposición, las películas de óxido de cinc dopado con flúor fueron preparadas variando los parámetros de la síntesis en el rango mostrado en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de la síntesis de las películas de ZnO:F.

Parámetros	Rango de variación
Concentración de Zn^{2+} (mol/l)	0,5 - 2,0
Concentración de F^- (mol/l)	0,2 - 0,5
Distancia boquilla – sustrato (cm)	2,0 - 5,0
Volumen solución precursora (ml)	2,0 – 8,0

Proceso de síntesis

Las películas de óxido de cinc dopadas con flúor (ZnO:F) se prepararon utilizando una boquilla atomizadora de fácil uso y que se puede encontrar en cualquier farmacia, un compresor nebulizador, marca De Vilbiss, modelo 3655DX, de los usados en medicina. Los vidrios se calentaron gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 450 °C, la cual fue medida con una termocupla. Seguidamente, la solución precursora se roció sobre el sustrato, usando como gas de transporte aire comprimido filtrado hasta agotarse completamente. Después de la deposición, los sustratos revestidos se dejaron enfriar naturalmente hasta alcanzar la temperatura del ambiente. En la figura 7, se muestra una fotografía del montaje utilizado para la pirolisis.



Figura 7. Montaje experimental utilizado para la síntesis.

Determinación del espesor de las películas

El espesor de las películas delgadas sintetizadas se determinó empleando un analizador de imagen marca Leco, modelo AI32. El valor se obtuvo de la diferencia entre el espesor del sustrato y el espesor de la película más el sustrato.

Caracterización óptica

Los espectros de transmisión fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda-2. Las medidas se realizaron en el rango visible del espectro electromagnético (entre 400 y 750 nm).

Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de las películas, se realizó por medio de mediciones de resistencia superficial (R_s), utilizando la técnica de cuatro puntas alineadas aplicando los factores geométricos de corrección correspondientes. Los equipos utilizados para realizar esta caracterización fueron 2 multimedidores Keithley modelo 179A y una fuente de corriente marca HP modelo 6106A. El procedimiento fue el siguiente: mediante la fuente se suministró una corriente a través de las puntas de prueba de los extremos y mediante un voltímetro de alta impedancia (electrómetro) se midió el voltaje entre las dos puntas internas (figura 8).

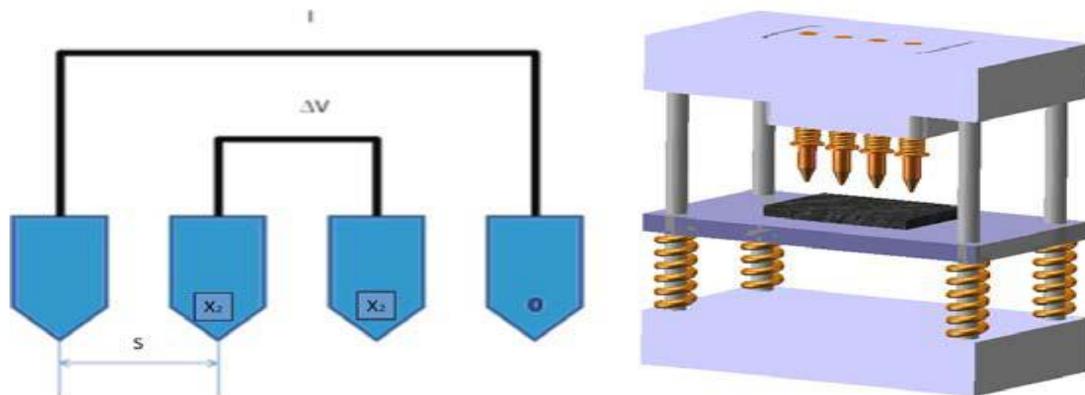


Figura 8. Esquema del sistema de las cuatro puntas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de conocer el rango de espesores de las películas sintetizadas, se escogió la serie de películas elaboradas variando la concentración de flúor (ver tabla dos), manteniendo constante los demás parámetros de síntesis (temperatura de crecimiento: 450° C, distancia entre la boquilla atomizadora: 3 cm, concentración de cinc: 2 mol/l y volumen de solución precursora: 4 ml). La tabla número 3, muestra el espesor aproximado en la zona central, para cada una de estas películas, y en ésta se observa un aumento en el espesor de la película a medida que se incrementa la concentración del átomo dopante.

Tabla 3. Espesor obtenido para las películas de ZnO:F en función de la concentración del átomo dopante.

Concentración de flúor (mol/l)	Espesor (nm)
0,2	12,7
0,3	13,9
0,4	14,5
0,5	16,7

En la tabla 4, se muestra el promedio de espesor de tres muestras elaboradas empleando los mismos parámetros de depósitos (los descritos anteriormente, pero manteniendo la concentración de flúor en 0,2 mol/l). Estas muestras permiten hacer una estimación de la variación de los resultados con las mismas condiciones de síntesis. Las repeticiones del experimento muestran que los espesores son reproducibles bajo iguales parámetros de depósito, según los resultados de la tabla 4. La desviación estándar de estos valores es de 2,60 % del promedio.

Tabla 4. Espesor de películas delgadas de ZnO:F depositadas manteniendo los mismos parámetros de depósito.

Muestra	Espesor (nm)
1	12,7
2	11,9
3	12,4
Promedio (nm)	12,3
Desviación estándar (nm)	0,3

Debido a que estas tres películas presentan características parecidas y fueron depositadas bajo las mismas condiciones, fue seleccionada una de estas películas al azar (muestra 1, de la tabla 4), y se le determinó el espesor desde la zona central (lugar donde entra el rocío directamente) hasta uno de los extremos, los resultados obtenidos, se muestran en la figura 9.

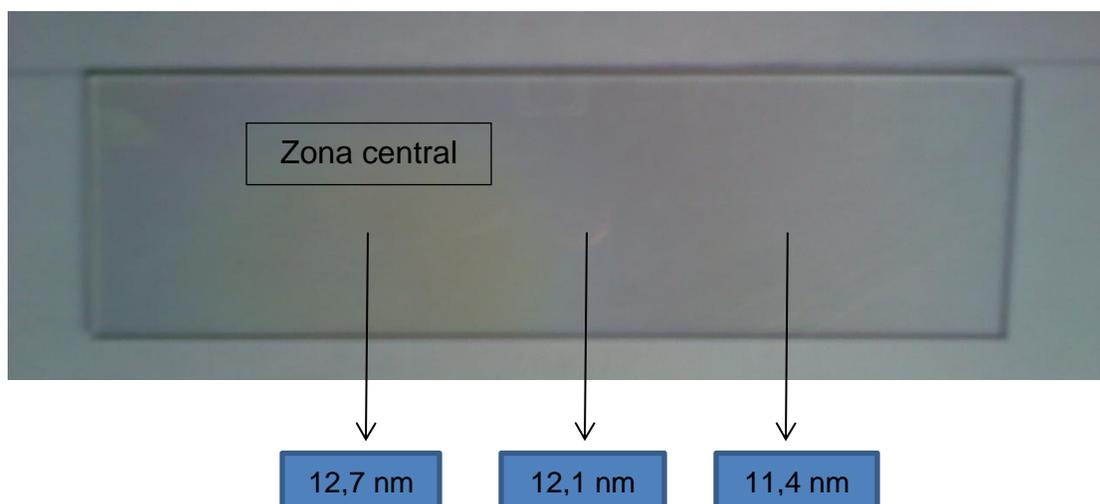


Figura 9. Espesores obtenidos para una película en distintas zonas de la película.

En la figura 9, se puede observar que el espesor de la película estudiada disminuye al desplazarnos hacia el extremo, esto se debe a que, en la zona

central entra el rocío directamente y se deposita una mayor cantidad de material.

Estudio del efecto de la variación de la concentración del átomo dopante **Absorción óptica**

La figura 10 muestra, para las películas sintetizadas utilizando distintas concentraciones de flúor, valores de transmitancia óptica entre (79 y 89) %. Además, se refleja en esta gráfica que dentro del rango estudiado los valores de transmitancia son casi constantes para cada muestra. Aunado a esto se puede observar que, las películas con pequeñas concentraciones de flúor muestran los valores de transmitancia más altos. Con base en estos resultados se puede predecir que, al aumentar la concentración del átomo dopante disminuye la transmitancia óptica de las películas. Esto puede ser debido a los cambios en la estructura del óxido de cinc por la presencia de mayor cantidad de átomos de flúor.

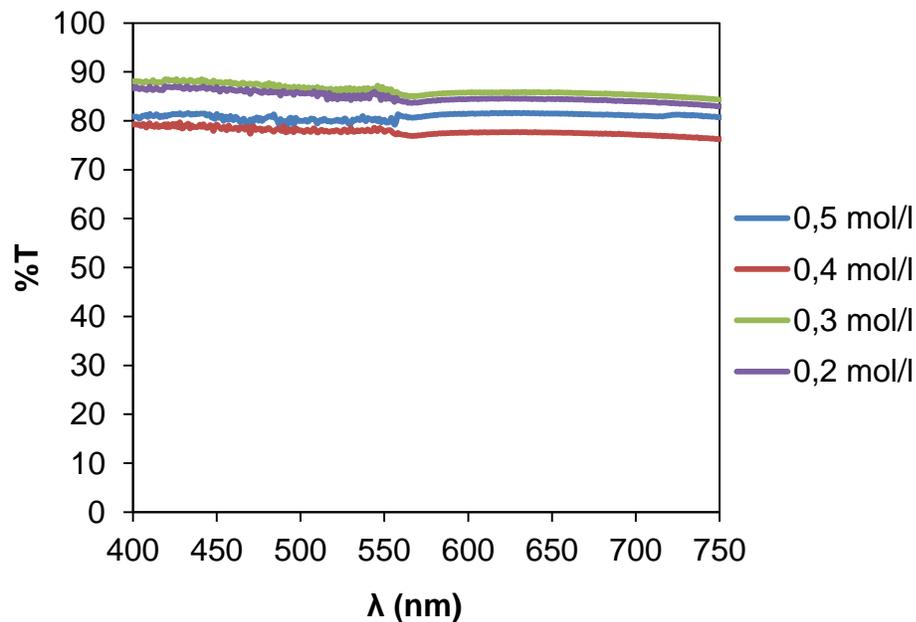


Figura 10. Espectros de transmitancia para películas de ZnO:F usando varias concentraciones de flúor.

Caracterización eléctrica

A través del método de las cuatro puntas se determinó la caída de potencial a distintas corrientes, para cada una de las películas de esta serie. En la figura 11, se muestran las gráficas obtenidas de corriente-voltaje para cada película, en éstas se puede observar que todas las películas presentan una tendencia lineal, indicando que éstas presentan un comportamiento óhmico.

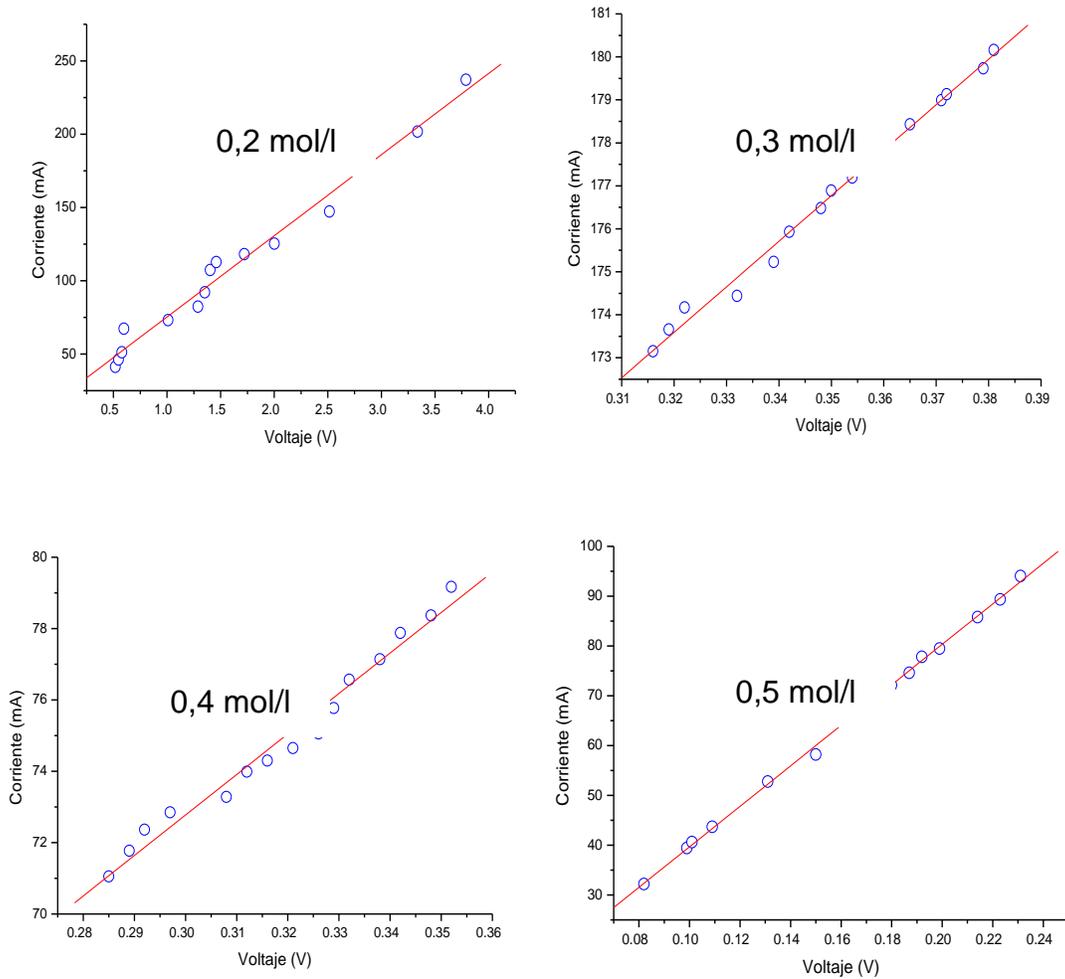


Figura 11. Gráficas corriente-voltaje de las películas sintetizadas variando la concentración de flúor.

La figura 12, muestra la variación de la R_s para estas películas, observándose que la R_s es dependiente de la concentración de flúor, pues a medida que

aumenta dicha concentración ésta disminuye. Esto se debe a que, al aumentar la concentración de flúor, aumentamos el número de átomos de flúor en la estructura cristalina del óxido de cinc, por lo tanto, se incrementa la cantidad de electrones libres presentes, generando un aumento en la conductividad eléctrica en estos materiales.

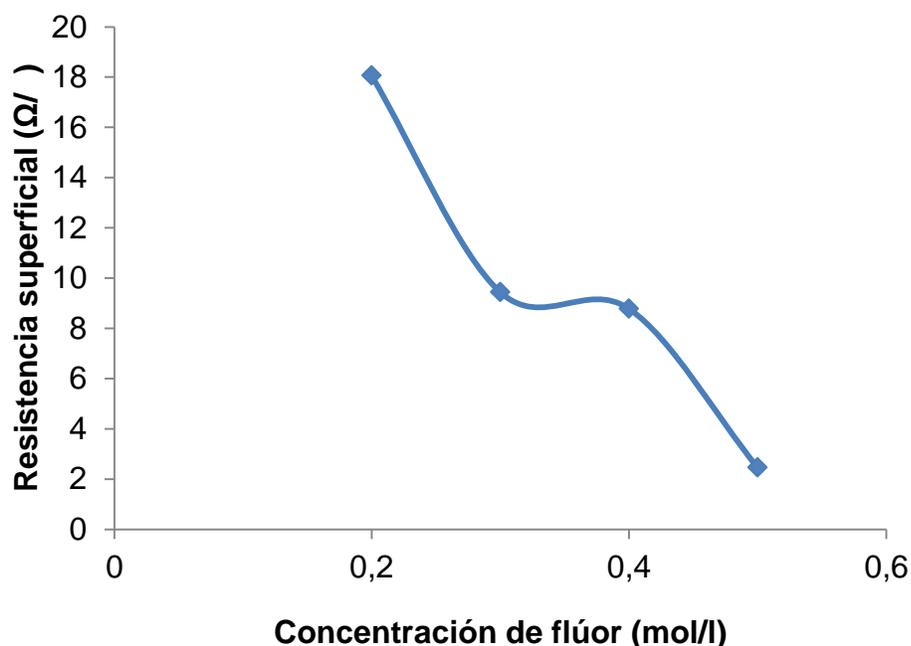


Figura 12. Resistencia superficial de las películas sintetizadas usando distintas concentraciones de átomo dopante.

El comportamiento óptico y eléctrico de las películas sintetizadas concuerda con el obtenido por Olvera y cols. (32), se observa en ambos trabajos una disminución de la transparencia y resistencia superficial al aumentar la concentración del átomo dopante.

Para definir la mejor relación transparencia-conductividad se determinó la FDM para estas películas. En la tabla 5, se muestra la R_s , la transmitancia a 600 nm y la FDM para cada película. Claramente, se observa que la película sintetizada utilizando una concentración de 0,5 mol/l de flúor presenta el mayor valor de

FDM, pues posee una R_s relativamente baja. El menor valor de FDM se obtuvo para la película elaborada con una concentración de flúor de 0,4 mol/l, producto de la baja transmitancia de ésta, al comparar con las otras películas.

Tabla 5. FDM para las películas delgadas sintetizadas variando la concentración del átomo dopante.

Concentración de flúor (mol/l)	R_s (Ω/\square)	Transmitancia a 600 nm	FDM ($10^{-3} \Omega^{-1}$)
0,2	18,065	0,844	10,15
0,3	9,433	0,858	22,92
0,4	8,781	0,776	9,02
0,5	2,461	0,815	52,54

Estando interesados en obtener películas preferiblemente con una transparencia óptica y una conductividad eléctrica alta, se decidió enfocar el trabajo en películas sintetizadas con una concentración de 0,3 mol/l de flúor, pues esta película presenta la más alta transmitancia y una baja resistividad.

Estudio del efecto de la variación de la concentración de cinc.

Absorción óptica.

En la figura 13, se muestran los valores de transmitancia óptica en la región del visible del espectro electromagnético para esta serie. Se observa que para la muestra elaborada usando una concentración de 2 mol/l, muestra un valor aproximado de 96 % de transmitancia en toda la región del barrido. En el caso de la muestra de 0,5 mol/l, presenta la menor transmitancia (aproximadamente 64%). Las muestras de 1,5 y 1,0 mol/l, presentan valores entre el (80 y 83) %. En general, se observa una disminución de la transmitancia al disminuir la concentración de cinc. Estas películas fueron sintetizadas manteniendo fijos los siguientes parámetros, concentración de flúor: 0,3 mol/l, volumen de solución precursora: 4 ml, y distancia entre boquilla-sustrato: 3 cm.

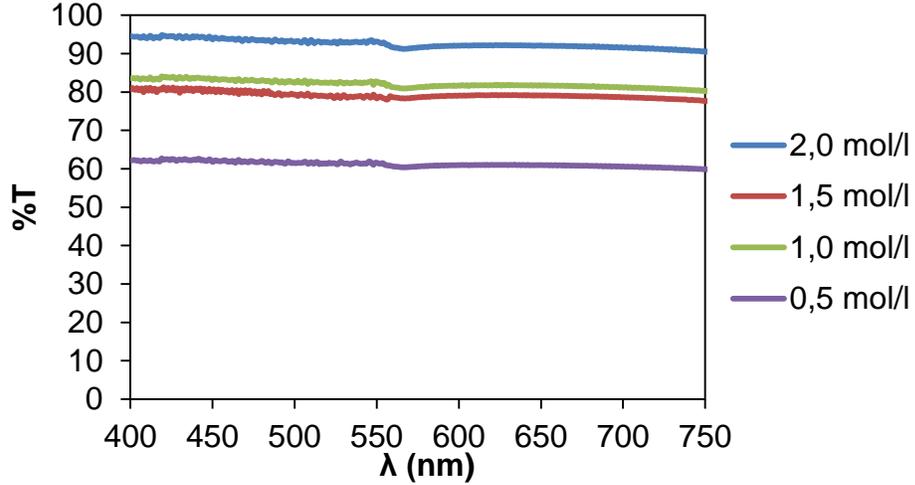


Figura 13. Espectros de transmitancia para películas de ZnO:F usando varias concentraciones de cinc.

Caracterización eléctrica

La figura 14, refleja los resultados obtenidos de R_s para las películas de esta serie. Se observa claramente que el valor de R_s disminuye al aumentar la concentración de cinc. Una explicación lógica para entender estos resultados es que al aumentar la concentración de cinc, se produce una disminución del E_g , por lo cual disminuye la energía necesaria para que los electrones libres ocupen la banda de conducción, facilitando la conductividad eléctrica.

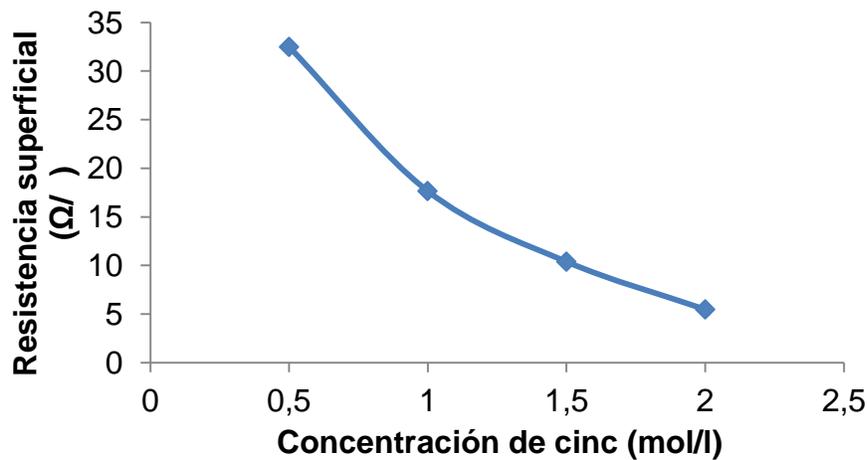


Figura 14. Resistencia superficial de las películas sintetizadas usando distintas concentraciones de cinc.

Utilizando los datos ópticos y eléctricos, se determinó el valor de la FDM, cuyos resultados se reflejan en la tabla 6. Se puede observar en esta tabla que la película con mejor FDM, es la sintetizada empleando 2 mol/l de cinc, pues presenta mejor conductividad eléctrica y transparencia.

Tabla 6. FDM para las películas delgadas sintetizadas variando la concentración de cinc.

Concentración de cinc (mol/l)	R_s (Ω/\square)	Transmitancia a 600 nm	FDM ($10^{-3}\Omega^{-1}$)
0,5	32,493	0,609	0,22
1,0	17,655	0,817	7,51
1,5	10,398	0,791	9,22
2,0	5,801	0,921	75,70

Estudio del efecto de la variación del volumen de la solución precursora.

Absorción óptica.

En la figura 15, se muestran los espectros de transmitancia óptica en la región del visible para las películas sintetizadas a distintos volúmenes de solución precursora (2, 4, 6 y 8 ml), manteniendo constante la distancia entre boquilla y sustrato (3 cm), temperatura de crecimiento (450 °C), concentración de flúor (0,5 mol/l) y concentración de cinc (2 mol/l). Se observa una clara disminución de la transmitancia al aumentar el volumen de solución precursora, ésto no es de extrañarnos, pues al aumentar el volumen de solución la capa formada de óxido sobre los sustratos es cada vez más gruesa, lo cual origina una clara disminución en la transmitancia óptica de las películas. Además, en cada caso se manifiesta un aumento de la transmitancia al aumentar la longitud de onda, visualizándose los valores de transmitancia más altos en las frecuencias cercanas a la región del infrarrojo. Sin embargo, al comparar los espectros obtenidos con los de otros trabajos (32,33,34), se observa que para la película sintetizada usando 2 ml de solución, el espectro no es típico al de este tipo de

materiales (los valores de transmitancia para películas delgadas de OCT, están por debajo de 95%), ésto es debido a que la cantidad de solución rociada es muy pequeña y sólo se deposita una capa muy fina, con transmitancia cercanas a la del vidrio empleado como sustrato (aproximadamente 100 %). Por lo cual, para las películas elaboradas se emplearon 4 ml de solución, que generan películas de buena transparencia.

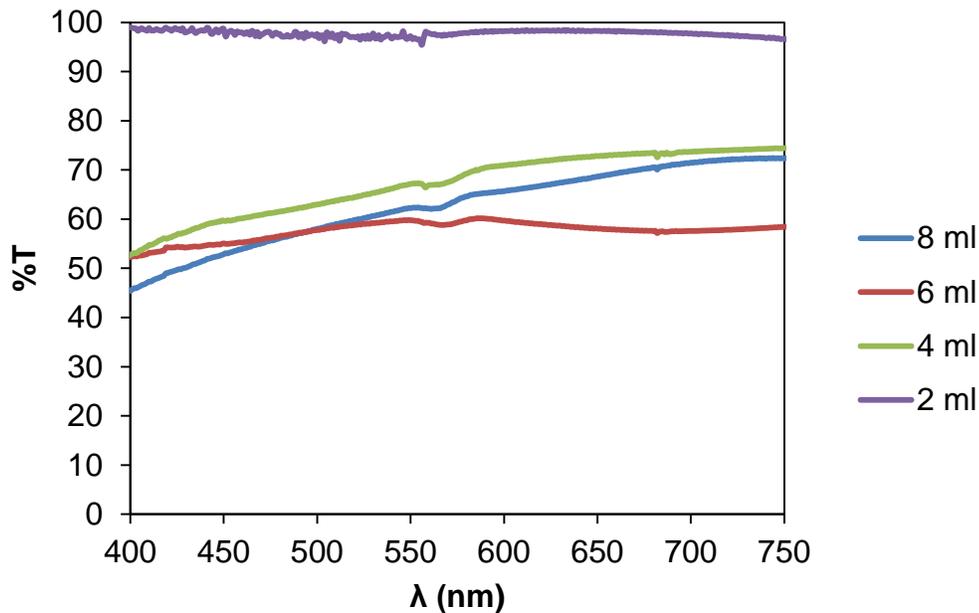


Figura 15. Espectros de transmitancia para películas de óxido de cinc dopado con flúor usando varios volúmenes de solución precursora.

Caracterización eléctrica

En la figura 16, se muestra la variación de la resistencia superficial para estas películas de ZnO:F. En esta gráfica se puede observar que la resistencia superficial no depende del volumen de solución precursora empleada. Al comparar estos resultados con los de Muruganatham y cols. (35), se observa que existe una diferencia en el comportamiento eléctrico, dado que al aumentar el volumen de solución, aumenta la resistencia superficial de las películas delgadas. Sin embargo, se observa que, a pequeñas cantidades de solución

precursora la resistencia superficial es menor, tal como se obtuvo también en este trabajo (figura 16).

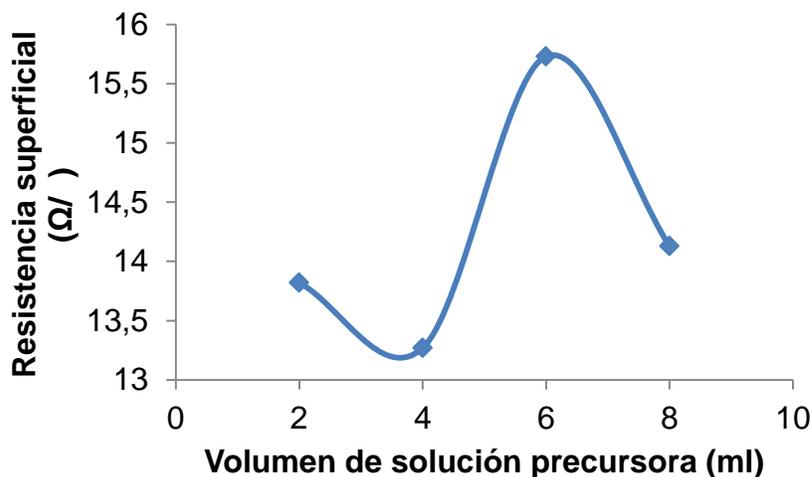


Figura 16. Resistencia superficial de las películas sintetizadas con varios volúmenes de solución precursora.

Para determinar la mejor relación transparencia-conductividad, se determinó la figura de mérito para estas películas. Los resultados se muestran en la tabla 7. Claramente, se observa que, la película sintetizada utilizando 2 ml de solución presenta el mayor valor, debido a los altos valores de transmitancia obtenidos.

Tabla 7. FDM para las películas delgadas sintetizadas variando el volumen de solución precursora.

Volumen de solución (ml)	Resistencia superficial (Ω/□)	Transmitancia a 600 nm	FDM (10⁻³Ω⁻¹)
2,0	13,823	0,982	60,32
4,0	13,271	0,709	2,42
6,0	15,736	0,597	0,37
8,0	14,132	0,657	1,06

Estando interesados en obtener películas preferiblemente con una transparencia óptica y una conductividad eléctrica alta, hemos decidido enfocar nuestro

trabajo en películas sintetizadas con 4 ml, lo cual hace además el proceso de síntesis más sencillo, rápido y económico.

Estudio del efecto de la variación de la distancia boquilla-sustrato

Absorción óptica

La figura 17 muestra los espectros de transmitancia para películas delgadas de ZnO:F sintetizadas al variar la distancia entre la boquilla atomizadora y el sustrato, utilizando una temperatura de síntesis de 450 °C, volumen de solución precursora de 4 ml y una concentración de Zn de 2 mol/l y de F de 0,5 mol/l. En estos espectros se puede observar que, al utilizar 3 y 4 cm se obtienen valores de transmitancia bastante altos, además se obtienen recubrimientos uniformes con estas distancias en comparación con las otras dos usadas. Se observa además que al usar una distancia de 2 cm, se obtiene el valor mínimo de transmitancia, esto se debe a que por estar tan cerca la boquilla y el sustrato casi toda la solución se deposita sobre la película aumentando el grosor de esta, sin embargo, esta distancia no permite un recubrimiento homogéneo en todo el sustrato. Al utilizar 3 y 4 cm, se obtienen buenos recubrimientos con altas transmitancia en la región del visible.

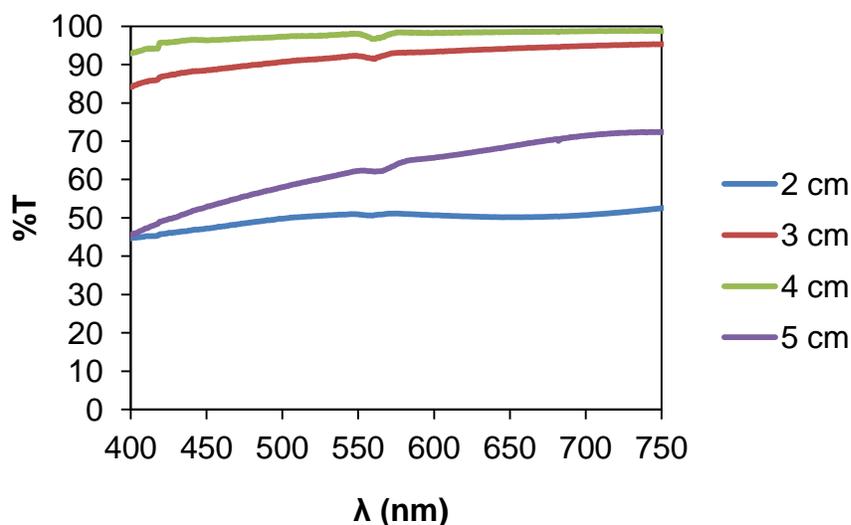


Figura 17. Espectros de transmitancia para películas de óxido de cinc dopado con flúor usando varias distancias boquilla-sustrato.

Caracterización eléctrica

En la figura 18, se muestra la variación de la resistencia superficial para estas películas, en esta gráfica se puede observar que la menor R_s es para la película sintetizada utilizando una distancia de 4 cm. Además, que los valores de resistividad no presentan una diferencia tan grande entre sí. Sin embargo, se manifiesta un ligero aumento de la resistividad al usar una distancia de 5 cm.

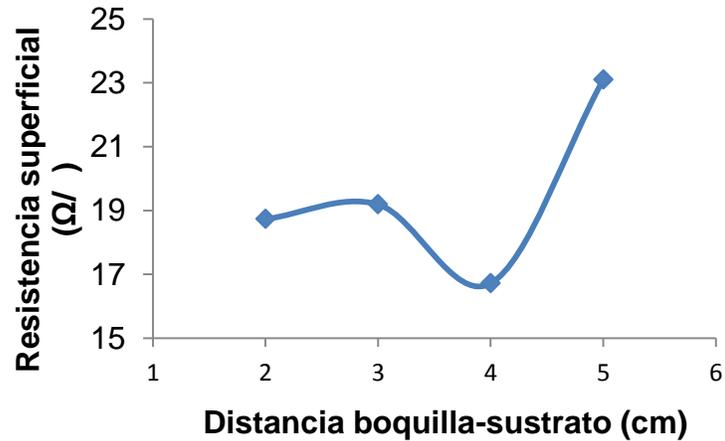


Figura 18. Resistencia superficial de las películas sintetizadas variando la distancia entre la boquilla atomizadora y el sustrato.

En la tabla 8 se presentan los valores obtenidos de FDM para estas películas. Los mejores valores obtenidos de este parámetro se presentan para las películas sintetizadas empleando distancias de 3 o 4 cm entre la boquilla atomizadora y el sustrato.

Tabla 8. FDM para las películas delgadas sintetizadas variando la distancia entre la boquilla atomizadora y el sustrato.

Distancia boquilla-sustrato (cm)	R_s (Ω/□)	Transmitancia a 600 nm	FDM ($10^{-3} \Omega^{-1}$)
2,0	18,734	0,507	0,06
3,0	19,191	0,933	26,05
4,0	16,723	0,982	49,87
5,0	23,102	0,657	0,65

Al comparar los datos obtenidos de transmitancia óptica de todas las películas sintetizadas con las de otros trabajos (32,33,34) se observa que, los espectros obtenidos presentan valores de transmitancias parecidas entre (60 y 95) %. Sin embargo, las R_s obtenidas en este trabajo presentan valores más pequeños. En otros trabajos van de (800 a 1400) Ω/\square . Por lo cual en este trabajo se logró aumentar la conductividad eléctrica para este tipo de películas, maximizando así el valor de FDM de las películas. Estos resultados confirman la posibilidad de ser usadas en dispositivos optoelectrónicos.

CONCLUSIONES

Los espesores obtenidos para las películas se encuentran entre 11,8 y 16,9 nm.

Todas las películas son transparentes, mostrando valores de transmitancia (en el rango (400 y 750) nm entre (60 y 95) %).

La resistencia por cuadro de las películas disminuyó al aumentar la concentración de Zn y F, sin embargo, es independiente de la distancia boquilla-sustrato y el volumen de solución precursora que se utilice en la síntesis.

El valor mínimo de resistencia superficial obtenido fue de $2,461 \Omega/\square$ para la película delgada sintetizada usando una concentración de cinc y flúor de (2 y 0,5) mol/l, respectivamente, volumen de solución precursora 4 ml, distancia boquilla-sustrato 3 cm.

La figura de mérito, la cual permite correlacionar las propiedades ópticas y eléctricas en las películas, reflejó valores de $75,699 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ y $60,327 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$.

RECOMENDACIONES

Este trabajo de tesis es un punto de partida para seguir investigando las propiedades físicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnO para su posible utilización como OCT. Si bien se alcanzaron valores de transmitancia altos y se logró reducir la R_s hasta $2,461 \Omega/\square$, aún hace falta mejorar. Por ésto se recomienda para trabajos futuros:

- Hacer un estudio de la variación de la resistividad, estructura cristalina y transmitancia para películas delgadas de ZnO:F, sintetizadas usando distintas temperaturas.
- Sustituir el átomo dopante, para observar los cambios en las propiedades de las películas y comparar con las elaboradas usando flúor en iguales condiciones.
- Variar la sal usada como precursora del átomo de cinc, así como los solventes usados para preparar la solución precursora.
- Estudiar la morfología de las películas delgadas sintetizadas con la finalidad de conocer la forma de deposición de éstas.
- Modificar la boquilla atomizadora empleada, por otra que, sea de forma rectangular para que el material se deposite de forma más uniforme sobre el sustrato.
- Emplear otros tipos de sustratos, con el fin de obtener un mejor ordenamiento de los átomos de las películas delgadas, y observar los cambios estructurales, ópticos y eléctricos en éstas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kozhukharov, S. y Tchaoushev, S. 2013. Spray pyrolysis equipment for various applications. *Journal of chemical technology and metallurgy*, 48 (1): 111-118.
2. Nieto, E.; Fernández, J.; Durán, P. y Moure, C. 1994. *Películas delgadas: fabricación y aplicaciones*. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 33 (5): 245-258.
3. Acosta, D. y Ortega, J. 2006. Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de SnO₂:F depositadas por rocío pirolítico pulsado. *Revista mexicana de Física*, 53 (5): 20-364.
4. Perednis, D. Gauckler, L. 2004. *Thin film deposition using spray pyrolysis*. Journal of electroceramics, 14 (1): 103-111.
5. Pramod, S. 1999. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials chemistry and physics*, 59 (1): 185-198.
6. Kaid, M. y Ashour, A. 2007. Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 253 (1): 3029-3033.
7. Mayén, S.; Torres, G.; Castañedo, R., Mendoza, J. y Zelaya, O. 2007. Photocatalytic Activity in Zn₂TiO₄ + ZnO Thin Films Obtained by the Sol-gel Process. *Journal of Advanced Oxide Technologies*, 10 (1): 90-93.
8. Santos, J.; Mayén, S.; De Moure, F.; Castanedo, R. y Torres, G. 2013. *Películas delgadas de óxidos semiconductores obtenidas por la técnica sol-gel*. Trabajo de grado. Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad De Química. Querétaro, México.
9. Kluth, O.; Löffl, A.; Wieder, S.; Beneking, C.; Appenzeller, W.; Houben, L.; Rech, B.; Wayner, H.; Hoffmann, S.; Waser, R.; Selvan, J. y Keppner, H. 1997. *Proceedings of the 26th PVSC*. Anaheim, C.A. 715.
10. Dong, W., Guo, Y., Guo, B., Liu, H., Li, H., y Liu, H. 2013. Photovoltaic properties of BiFeO₃ thin films capacitors by using Al-doped zinc oxide as top electrode. *Materiales Letters*. 91(1): 359-361.
11. Lien, C.; Lui, R.; He, W.; Geh, N.; Lin, Y.; Emily, Y.; Wang, D.; Mayén, S.; Torres, G.; Castañedo, R., Márquez, J.; Gutiérrez, M. y Zelaya, O.

2007. Effect of the sintering temperature on the photocatalytic activity of ZnO + Zn₂TiO₄ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (1): 1454-1457.
12. Sakka, S. 1985. Glasses and glass-ceramics from gels. *Journal Non-Crystalline Solids*, 73 (1-3): 651-660.
 13. Mundaray, B. (ed). 1985. *Circuitos y dispositivos electrónicos*. Editorial interamericana. Ciudad de México. Páginas 215-216.
 14. Wu, S.; Yuan, S.; Shi, L.; Zhao, Y. y Fang, J. 2010. Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346 (1): 12-16.
 15. Castañeda, L. 2011. Present Status of the Development and Application of the Transparent Conductors Oxide Thin Solid Films. *Materials Science and Applications*, 2 (1): 1233-1242.
 16. Barquinha, P.; Martins, R.; Pereira, L. y Fortunato, E. 2012. *Transparent Oxide Electronics – From Materials to Devices*, John Wiley&Sons, Ltd.
 17. Wagner, J.; Keszler, D. y Presley, R. 2008. *Transparent Electronics*. Springer Science+Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA.
 18. Albella, J. 2003. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. *Consejo superior de investigaciones científicas*, 4 (1): 243-249.
 19. Kittel, C. 1996. *Introduction to solid state physics*. Séptima edición. Editorial John Wiley and Sons. New York, Estados Unidos.
 20. Callister, W. 2003. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial panamericana. Buenos Aires, Argentina.
 21. Serway, R.; Moses, C. y Moyer, C. 2006. *Física moderna*. Tercera edición. Editorial Cengage Learning. Buenos Aires, Argentina. Pág. 872.
 22. Chalé, F. 2011. Preparación y estudio de películas delgadas de AlN y Be₃N₂ depositadas por ablación láser para aplicación en dispositivos reflectores. *CICESE*, 6 (1): 324 – 342.
 23. Jenkins, R. y Snyder, R. 1996. *Introduction to X-ray power diffractometry*. Editorial John Wiley and Sons. New York.

24. Brundle, C. y Wilson, S. 1992. *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin film*. Editorial Butterworth-Heinemann, New York.
25. Owen, T. 2000. *Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna; conceptos básicos*. Editorial Agilent technologies, Lima.
26. Pankove, J. 1975. *Optical processes in semiconductors*. Editorial Dover publications. Chicago.
27. Wenner, F. 1915. A method of measuring earth resistivity. *Bur stand U.S. Bull*, 12 (1): 469-478.
28. Schuetze, A.; Lewis, W.; Brown, C. y Geerts, W. 2004. A laboratory on the four-point probe technique. *Phys*, 72 (2): 149-153.
29. Gurevich, Y. 2013. Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares. *Fondo de cultura económica*, 23 (1): 19-28.
30. Haacke, G. 1976. New figure of merit for transparent conductors. *Journal of applied physics*, 47 (1): 202-213.
31. Hsiao, K.; Shih-Chied, L. y Yi-Jia, C. 2007. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nanostructure Al-doped ZnO powders prepared by spray pyrolysis. *Materials science and engineering*, 447 (2): 71-76.
32. Olvera, M.; Maldonado, A.; Asomoza, R.; Solorza, O. y Acosta, D. 2001. Characteristics of ZnO:F thin films obtained by chemical spray. Effect of the molarity and doping concentration. *Thin solid films*. 394: 242-249.
33. Teherán, p.; Moreno, L.; Flores, M. y Gordillo, G. 1991. *Preparación de películas delgadas de SnO₂:F por atomización pirolítica*. XIV Congreso Nacional de Física. Santa fé de Bogotá-Colombia, 33 (1): 51-60.
34. Ramírez, M. 2015. *Caracterización de películas delgadas de ZnO obtenidas por la técnica del rocío pirolítico*. Trabajo de grado. Universidad Tecnológica de la Mixteca. Oaxaca, México.
35. Muruganantham, G.; Ravichandran, K.; Saravanakumar, G.; Swaminathan, K.; Jabena, N. y Sakthivel, B. 2012. Effect of solvent volume on the physical properties of sprayed fluorine-doped zinc oxide thin films. *Cryst. Res. Technol.* 47 (4): 429-436.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Películas Delgadas De Óxido De Cinc Dopado Con Flúor (ZnO:F) Obtenidas Por Rocío Piroclítico En Diferentes Condiciones
---------------	---

Autor

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Villarroel C. Javier E.	CVLAC	23581746
	e-mail	javiervillarroel99@yahoo.com
	e-mail	javiervillarroel99@yahoo.com

Palabras o frases clave:

Películas delgadas, rocío pirolítico, óxido de cinc dopado con flúor.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se sintetizaron películas delgadas de óxido de cinc dopado con flúor (ZnO:F) sobre sustratos de vidrio a 450 °C, mediante la técnica simple y económica de rocío pirolítico. Las películas fueron preparadas usando una solución alcohólica de acetato de cinc unida en igual volumen a una solución de ácido fluorhídrico. El rocío se realizó con un nebulizador comercial, de los empleados en aplicaciones médicas, utilizando distintas concentraciones del elemento dopante (0,2; 0,3; 0,4 y 0,5 mol/l) y de Zn (0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 mol/l), distancias entre la boquilla del atomizador y el sustrato (2,0; 3,0; 4,0 y 5,0 cm) y volúmenes de solución precursora (2,0; 4,0; 6,0 y 8,0). Las películas obtenidas se caracterizaron ópticamente utilizando un espectrómetro de ultravioleta-visible, observándose que las películas son transparentes en el rango visible, con transmitancias entre 70 y 90 %. El valor mínimo de resistividad obtenido fue de 2,641 Ω/\square .

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Velazco, Euclides	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	9975901
	e-mail	evelazco@udo.edu.ve
	e-mail	
Perez, Francisco	ROL	CA <input checked="" type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	3845061
	e-mail	frperez@hotmail.com
	e-mail	
Marval, Delfín	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	3874034
	e-mail	delfinm@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
Mago, Fernando	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	11829462
	e-mail	magofernandoa@hotmail.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2017	12	08

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-VillarroeI Javier.doc	Aplication/word

Alcance:

Espacial: _____ Nacional _____ (Opcional)

Temporal: _____ Temporal _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU Nº 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC Nº 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUNDELE
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

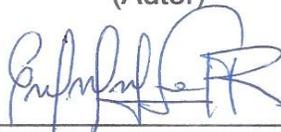
Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “Los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Javier Villarroel
(Autor)



Euclides Velazco
(Asesor)