

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD  
CATÓLICA DEL PERÚ**

**Escuela de Posgrado**



Funcionalización de composites poliméricos a través de recubrimientos de óxido de zinc dopado con aluminio depositados por pulverización catódica de radio frecuencia

Tesis para obtener el grado de Magíster en Ingeniería y  
Ciencia de los Materiales

que presenta:

*Ana Cristina Midori Sánchez Sifuentes*

Asesor:

*Prof. Dr. Jorge Andrés Guerra Torres*

Lima, 2020

# Agradecimientos

La presente tesis y mi maestría la he realizado con el apoyo de mi área de trabajo la Sala de Manufactura VEO 3D - PUCP en donde agradezco a mi jefa y amiga Jennifer Wong por su apoyo en todo este tiempo. Además, el trabajo de tesis se ha desarrollado en el marco del proyecto 001-2018-FONDECYT-BM.

Al mismo tiempo agradezco profundamente al Dr. Andrés Guerra, mi asesor de tesis por su guía constante y todas las enseñanzas que me llevaron a culminar este trabajo, mejorar como persona e investigadora. Además, por aceptarme a trabajar en el grupo de Materiales y Energías Renovables de la sección de Física. En este laboratorio conocí y trabajé con la guía de mis compañeros Paul y Miguel que me apoyaron con todas mis dudas. Y también con las asesorías de Mary, Roger, Pretell, Lupa, Conde y todos los del grupo MatER-PUCP.

Igualmente quiero agradecer al Dr. Rolf Grieseler y al Dr. Francisco Rumiche por sus consejos y sugerencias a lo largo de este trabajo. Asimismo, por permitirme utilizar y orientarme con los equipos necesarios en el Centro de Caracterización de Materiales y el Laboratorio de Materiales de la sección Mecánica. En donde Carlos R. y Kelly me ayudaron con los ensayos mecánicos y sus análisis. De igual manera al Dr. Carlos Fosca por su guía y consejos seminales de este trabajo.

# Resumen

En este trabajo de tesis se evalúa la capacidad de depositar películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio sobre sustratos poliméricos flexibles impresos en 3D. Se presentan los resultados de la caracterización óptica, eléctrica y estructural de las películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio depositadas sobre sustratos con diferentes niveles de flexibilidad. El objetivo es evaluar la capacidad de la película delgada de mantener sus propiedades electrónicas sobre estos sustratos flexibles incluso después de ser activado térmicamente. Para esto, las muestras son caracterizadas óptica y electrónicamente después de ser activadas a través de tratamientos térmicos de hasta 260°C. Los resultados de las películas con sustrato polimérico se comparan con los de una película depositada sobre sílica fundida. El principal resultado de este estudio sistemático es el comportamiento de la conductividad del óxido de zinc dopado con aluminio en función de la flexibilidad del material del sustrato.

# Contenido

1.	Introducción .....	5
2.	Marco teórico .....	8
2.1.	Tecnología de impresión 3D Polyjet – Composición de los sustratos .....	8
2.2.	AZO - Estructura cristalina .....	10
2.3.	Propiedades eléctricas del AZO .....	13
2.3.1.	Van der Pauw para resistividad específica – VDP .....	13
2.3.2.	Conductividad de Drude .....	15
2.4.	Propiedades ópticas del AZO .....	16
3.	Métodos Experimentales .....	18
3.1.	Preparación de las muestras .....	18
3.1.1.	Impresión 3D de los sustratos .....	18
3.1.2.	Deposición de las películas delgadas .....	21
3.1.3.	Tratamientos térmicos .....	23
3.2.	Caracterización de las muestras .....	25
3.2.1.	Caracterización estructural y morfológica .....	25
3.2.1.1.	Microscopía electrónica de barrido – SEM .....	25
3.2.1.2.	Difracción de rayos X – DRX .....	28
3.2.1.3.	Calorimetría de barrido diferencial (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA) .....	28
3.2.2.	Caracterización eléctrica – Método de Van der Pauw .....	29
3.2.3.	Caracterización óptica - Espectroscopía Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) .....	30
4.	Resultados y discusión .....	32
4.1.	Estructura y composición .....	32
4.1.1.	Temperatura de degradación del sustrato .....	32
4.1.2.	Efecto de los tratamientos en la estructura de la película de AZO .....	35
4.1.3.	Microscopía electrónica y análisis elemental .....	40
4.2.	Resistividad eléctrica .....	44
4.3.	Propiedades ópticas .....	49
5.	Conclusiones .....	58
6.	Referencias .....	60

# 1. Introducción

La fabricación de materiales compuestos con base polimérica en los últimos años ha venido experimentando un crecimiento constante y se prevé que esta tendencia se mantenga así [1]. Según un estudio publicado el 2017 por Grand View Research [2], en donde analizan el crecimiento de las aplicaciones y la utilización industrial de los materiales con base polimérica reforzados con fibra (FRP, por sus siglas en inglés), se predice que dichos materiales tendrán una tasa de crecimiento del 11.3% (2017 al 2025) en su empleo en industrias como la automotriz, construcción, electrónica, y defensa, entre otras. Esto se reafirma con el estudio de Ashby et al [3], que presentan una visión más general de la tendencia en la utilización de los materiales. En donde se observa que los materiales compuestos y polímeros han tomado en 60 - 70% de todo el mercado, mientras que los metales han disminuido al 25%. Este crecimiento en los polímeros se debe a características particulares como: resistencia específica, tenacidad, flexibilidad y relación peso/costo. Debido a que la base polimérica brinda además la capacidad de un fácil procesamiento, es posible mezclarlo con diferentes fibras o partículas mejorando así sus propiedades de mecánicas y físicas por medio de métodos de laminado, extrusión, pinturas. Además, Grand View Research [4][5] también estima un crecimiento alrededor del 15% en la industria fotovoltaica y sensores fotoelectrónicos.

En particular, es posible funcionalizar materiales poliméricos a través del uso de partículas, fibras y películas delgadas con el fin de mejorar propiedades ópticas y eléctricas. Esto es fruto de la gran repercusión en la industria electrónica flexible ocasionada por la creciente demanda de la tecnología como pantallas táctiles [6], celdas solares [7], biosensores [8] y actuadores [9]. Dichas propiedades se pueden obtener con adición de nanopartículas [10], fibras [11] y deposición de películas delgadas [12] de diferentes materiales semiconductores sobre la matriz polimérica por medio de técnicas como recubrimiento por centrifugación, pulverización catódica y pinturas. De las técnicas antes mencionadas, la pulverización catódica (magnetron sputtering) tiene la ventaja de depositar películas delgadas en la escala nanométrica otorgando gran calidad y homogeneidad. Esta técnica ha cobrado fuerza en su utilización para

deposición de recubrimientos [13] resistentes al desgaste, corrosión, decorativos y en especial en el desarrollo de recubrimientos con propiedades ópticas y eléctricas específicas. Mediante la pulverización catódica se pueden depositar diversos materiales metálicos, cerámicos y semiconductores. Esta técnica permite manipular parámetros de deposición, como la temperatura del sustrato, gases reactivos y potencia del plasma con los que se puede hacer ingeniería de las propiedades de las películas delgadas. En particular, es posible manipular y optimizar las propiedades optoelectrónicas de materiales semiconductores degenerados depositados por pulverización catódica con miras a aplicaciones en biosensores. Como por ejemplo, el sensado de acetona para el diagnóstico temprano de diabetes [14].

Los materiales semiconductores degenerados, son conocidos también como Óxidos Transparentes Conductores (TCOs). Debido a su amplio ancho de banda óptico y degeneración electrónica son materiales que exhiben transparencia óptica en el rango espectral visible manteniendo una buena conductividad eléctrica [15]. Los TCOs pueden ser depositados usando objetivos o blancos (targets) en donde se tiene un compuesto base y un elemento dopante para mejorar la conductividad. Por ejemplo,  $\text{SnO}_2$  (óxido de estaño) dopado con Sb, F; o el  $\text{ZnO}$  (óxido de zinc) dopado con Al, Ga, B, In; o el  $\text{In}_2\text{O}_3$  (óxido de indio) dopado con Sn (ITO) Mo, Ta, entre otros. Al dopar, estos materiales es posible modificar sus propiedades optoelectrónicas y de superficie con el fin de modificar su respuesta eléctrica en presencia de gases orgánicos en concentraciones en el rango de partes por millón en el aire. En particular, el  $\text{ZnO}$  dopado con Al (AZO) en bajas concentraciones, ha sido estudiado para ser usado como material activo en biosensores para la detección de vapor de etanol [16] o acetona [17]. También el AZO es visto como un potencial reemplazo al ITO, el cual es el TCO más utilizado en la actualidad. Puesto que, el Zinc es un material abundante en el mundo a diferencia del Indio. Según Statista [18][19] en el año 2019 se tuvo una producción mundial de 10 550 toneladas métricas de Zinc, mientras que 760 toneladas métricas de Indio. En ambos materiales el mayor productor es China, pero en el caso de Zinc el Perú es el segundo puesto mundial con 1400 toneladas métricas. Por estas razones, se desea sustituir en Zinc por el Indio explotando las propiedades optoelectrónicas parecidas como transparencia y conductividad.

Usualmente, el AZO se deposita sobre sustratos cerámicos transparentes. Sin embargo, en el presente trabajo se utilizarán polímeros, con el fin de aprovechar su flexibilidad, bajo peso, robustez y bajo costo. El estudio de la funcionalización de matrices poliméricas impresas en 3D es un área con mucho potencial de investigación. Sin

embargo, uno de los principales problemas se relaciona con la temperatura de deposición ya que las matrices poliméricas comienzan a degradarse a las temperaturas generadas en los procesos de deposición. No obstante, es posible enfriar activamente el porta-sustratos durante el proceso de deposición. Esto afecta la estructura de la película delgada depositada, de acuerdo con el modelo de Thorton [20] pero salvaguarda la integridad de la matriz polimérica. En algunos casos, es posible optimizar las propiedades eléctricas de los recubrimientos a través de tratamientos térmicos colocando los materiales en hornos en rangos de 100-800°C [21][22]. Estos tratamientos tienen el efecto de incrementar el tamaño de los granos del material semiconductor y dependiendo de la atmósfera en la que se realizan difunden oxígeno en el material o generan vacancias de oxígeno [23]. Estos cambios tienen un impacto severo en la movilidad y densidad de portadores de carga del material, por lo que la conductividad es susceptible a ellos. Estas temperaturas de operación están cercanas a las temperaturas de degradación de muchos polímeros. Por lo tanto, en este trabajo se utiliza como sustrato una resina termoestable, la cual proporciona mayor resistencia a la temperatura.

Los sustratos poliméricos son producidos por medio de la tecnología de impresión 3D Polyjet. Dichos sustratos son funcionalizados con una película delgada de AZO depositada por medio de la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia. Es importante señalar que existen pocos trabajos publicados sobre AZO en matrices poliméricas impresas en 3D [24][25][26]. Debido que es un tema nuevo abre la oportunidad de evaluar las propiedades físicas que se obtendrán de dicha combinación tecnológica de las cuales no hay registros. Con la finalidad de desarrollar nuevos materiales compuestos que generen nuevas aplicaciones dentro del rubro de electrónica flexible y portable.

A continuación, se presentan cuatro capítulos, el capítulo dos comprende el marco teórico que sienta las bases de las propiedades físicas evaluadas en la película delgada de AZO, así como la técnica de fabricación del sustrato y su composición. Luego, se presentan en el capítulo tres los detalles experimentales. En este capítulo se describe el equipamiento, parámetros y métodos utilizados para la fabricación y caracterización de las muestras del compuesto. El capítulo cuatro hace énfasis en la dependencia de la conductividad eléctrica del AZO sobre sustratos poliméricos con distintas flexibilidades, así como para distintas temperaturas de tratamientos térmicos. Finalmente, un resumen resaltando los resultados más importantes, así como potenciales trabajos futuros a partir de los resultados obtenidos podrá ser encontrado en el capítulo cinco de conclusiones.

## 2. Marco teórico

En este capítulo se resumen los fundamentos teóricos y métodos necesarios para el análisis y caracterización de los compositos. En primer lugar, se explica la tecnología de impresión 3D utilizada para los fabricar los sustratos. En donde, se detallan los materiales utilizados y cómo se logra el gradiente de flexibilidades. Adicionalmente, se muestra la composición elemental del sustrato. Por otro lado, se explican las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas del AZO. Finalmente, los métodos y modelos para el análisis en cada una de las propiedades son detallados.

### 2.1. Tecnología de impresión 3D Polyjet – Composición de los sustratos

Manufactura aditiva o impresión 3D es el nombre del proceso de depositar capa a capa un material con el fin de formar un sólido 3D. En el caso específico de la tecnología Polyjet, se utiliza como materia prima una resina fotorpolimérica por medio de inyección del polímero en pequeñas gotas (droplet) que se solidifica con la exposición a la luz UV [27]. Es importante resaltar que esta tecnología trabaja con materiales digitales [28] es decir, materiales compuestos avanzados que consisten en una mezcla de 2 o más fotorpolímeros. De esta forma se pueden variar colores, resistencias, flexibilidades y texturas. Un parámetro importante en la impresión 3D es la resolución de las capas, es decir la altura de cada capa. Esta tecnología tiene una resolución muy pequeña de 16  $\mu\text{m}$ , lo cual permite desarrollar materiales funcionales conformados por voxels 3D [29]. Como se muestra en la Figura 1, el voxel es esquematizado como un pixel 3D o una esfera. Estos conforman estructuras de un material primario y uno secundario combinando sus propiedades. Por ejemplo, al combinar un material flexible y uno rígido se pueden manipular las propiedades físicas y mecánicas a través de la proporción entre ambos. La Figura 1 muestra una tecla de un prototipo de un dispositivo móvil, en donde la parte blanca es rígida y la parte negra es flexible.



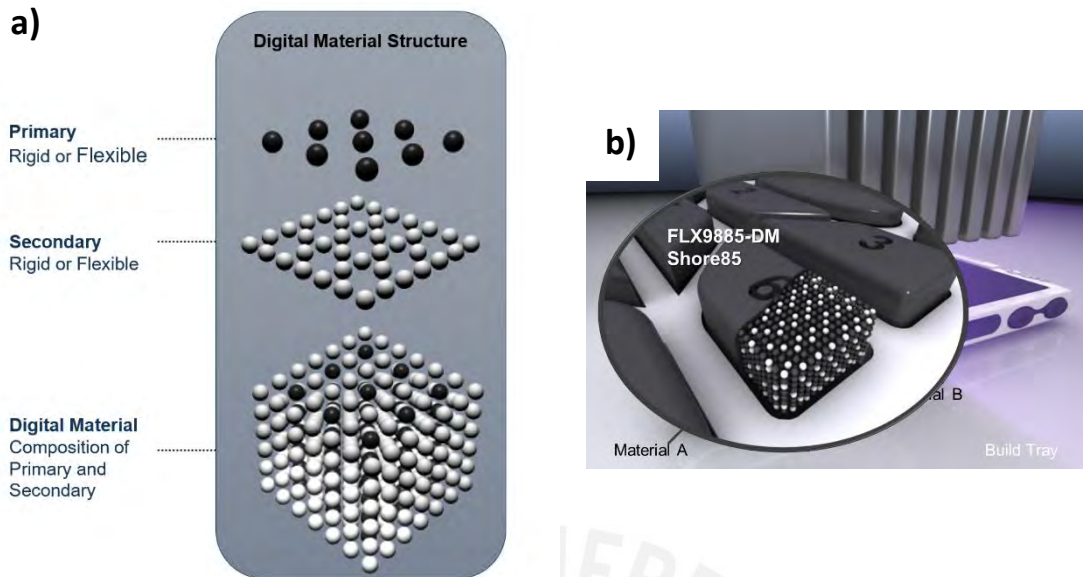


Figura 1. Esquema de un Material Digital visualizando los voxel. (a) Mezcla de materiales para obtener un compuesto o material digital. (b) Material digital en una aplicación. Extraído de: Stratasys [30].

Debido a esta propiedad de gradiente de flexibilidad que se puede fabricar, se ha elegido estudiar el material rígido Vero y el material flexible Agilus 30. En la Figura 2 se muestra el análisis químico que realizó Tee et al [31] mediante un ensayo de FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy / Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier), a través del cual se puede reconocer los componentes y los enlaces que conforman los polímeros. Se puede observar que cualitativamente los polímeros Vero y Agilus30 son materiales con una composición similar. No obstante, la proporción relativa de los picos de C-C, C-O y C=O es distinta. Lo más resaltante es que ambos materiales tienen la misma base de acrílico C=O. El material Vero-Rígido es un oligómero acrílico de baja viscosidad mientras que el Agilus 30-Flexible es un polímero acrílico con un aditivo para mejorar la viscosidad llamado Genorad 20. Como se ha mencionado esta técnica de impresión 3D está basada en el fotocurado de las materias primas. Tanto el Vero como el Agilus 30 cuentan con un fotoiniciador por radical libre como el óxido de acilfosfina con el nombre comercial de TEPO y TPO como también ésteres de oxima, como Irgacure OXE 01 y Irgacure OXE 02 de la empresa BASF. Estos fotoiniciadores están desarrollados para evitar que las piezas se amarillenten, además de ser endurecedores y estabilizadores [32].

La composición química de los materiales mostrados será de utilidad al momento de analizar los resultados de los ensayos realizados en el marco de esta tesis. En particular,

se analizará la variación de la composición debido a las diferentes temperaturas de recocido, que inducen la degradación del polímero y la difusión de Oxígeno debido al rompimiento de los enlaces señalados líneas arriba.

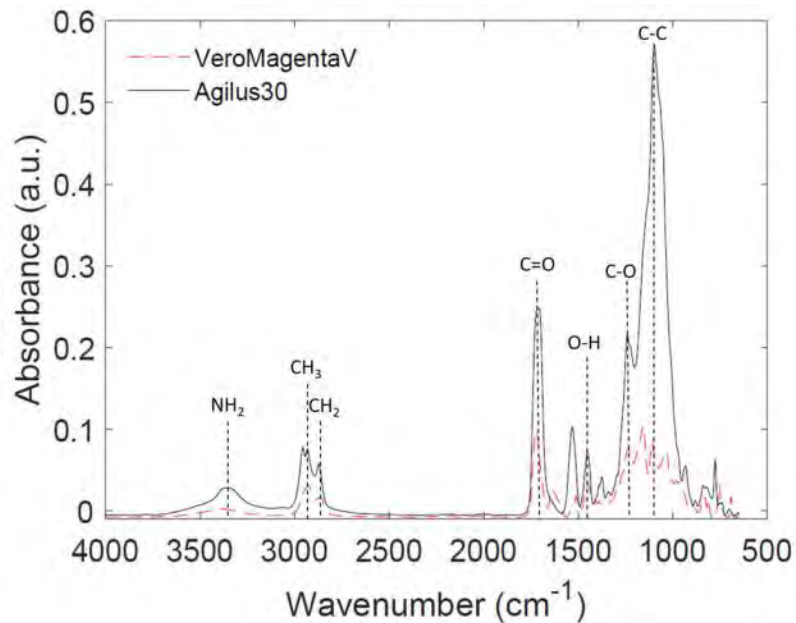


Figura 2. Espectros FTIR del VeroMagenta (material rígido Shore D85 de la misma familia que Vero Clear) y Agilus 30 (material flexible Shore A30). Se observa la composición química y los enlaces principales que componen los polímeros. Extraído de: Tee et al [31].

## 2.2. AZO - Estructura cristalina

El ZnO es un semiconductor tipo n debido a defectos cargados. Este material posee un amplio ancho de banda de alrededor 3.3 eV [33] que lo hace transparente en el rango visible. Con el fin de mejorar las propiedades eléctricas del ZnO, usualmente, se utilizan diferentes dopantes como F, B, Al, Ga, In y Sn. En particular, de los elementos del grupo III se identifica que el Al es un elemento de bajo costo, abundante y no tóxico. Al incorporar el Al en una matriz de ZnO reemplaza los iones de Zn formando defectos cargados que contribuyen a la conductividad eléctrica del material sin comprometer su transparencia óptica. Se conoce por medio de simulaciones, como la del trabajo de Maldonado et al [34] la forma y el tamaño de la celda del Óxido de Zinc dopado con Aluminio. La súper celda periódica de 128 átomos, del trabajo en mención, es simulada a partir de la estructura cristalina hexagonal wurtzita del Óxido de Zinc insertando los átomos de Aluminio. Esto incrementa la conductividad eléctrica en el cristal pues genera un electrón extra libre en la banda de conducción, lo cual incrementa la conductividad

tipo n del material. Los parámetros de red encontrados con la simulación son muy parecidos a los que se pueden encontrar experimentalmente en el trabajo de Xu et al. [35] y a los de ZnO medidos por Karzel [36] y Gerward [37] son presentados en la Tabla 1. Adicionalmente, la Figura 3 muestra la estructura cristalina del AZO simulado. Donde se observa que el Aluminio reemplaza al Zinc. Además, se sabe que las películas de AZO preparadas por pulverización catódica están fuertemente orientadas perpendicularmente a la superficie. En la orientación de c de la celda de hexagonal wurtzita [38][39].

Tabla 1. Datos sobre la estructura del AZO y ZnO

Material	Método de obtención	Parámetros de red
AZO	Simulación [34]	a: 3.249 Å c: 5.207 Å
	Experimental (DRX) [35]	a: 3.250 Å c: 5.207 Å
ZnO	Experimental (DRX) [36]	a: 3.2496 Å c: 5.204 Å
	Experimental (DRX) [37]	a: 3.2475 Å c: 5.206 Å

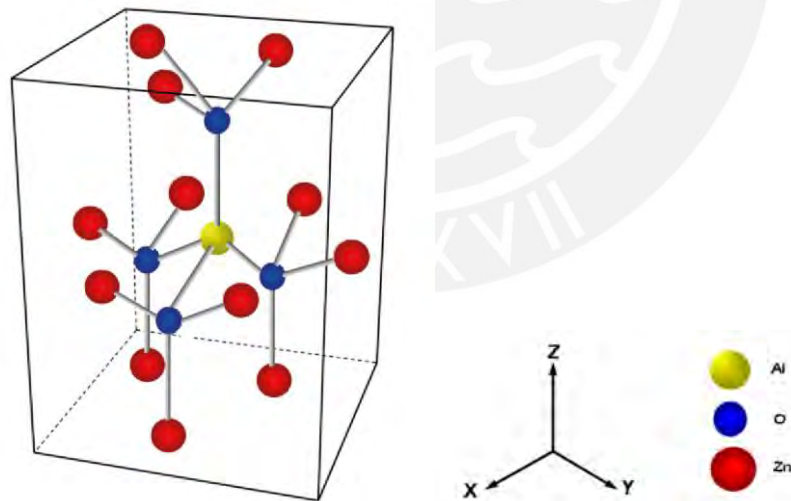


Figura 3. Esquema del AZO en donde el Aluminio toma el lugar de un Zn. Los átomos de Aluminio en amarillo, Oxígeno en azul y Zinc en rojo. Fuente: Maldonado et al [34].

A diferencia del ITO donde el estaño puede diluirse en el  $\text{In}_2\text{O}_3$  en proporciones altas de hasta 10% atm, el Al en el ZnO solo puede encontrarse hasta en un 5%atm [40] antes

de inducir una separación de fases y formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto limita la densidad de portadores de carga inducidos por el dopaje. En el presente trabajo los composites de AZO sobre sustratos impresos son sometidos a tratamientos térmicos en una atmósfera de Argón [41]. Estos tratamientos tienen varios efectos, uno de ellos es que inducen el crecimiento del grano en el material semiconductor. Para analizar el crecimiento de grano se ha calculado el tamaño por medio de la ecuación de Debye Scherrer [42][43] mostrada en la ecuación (1) sobre difractogramas de rayos X (DRX), como se muestra en la Figura 4. Dicho difractograma se utiliza para hallar el ancho a media altura y el ángulo de Bragg.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

En donde:

$D$ : tamaño de grano

$k$ : constante de Scherrer (0.89)

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X

$\beta$ : FWHM (Full Width of Half Max – ancho a media altura)

$\theta$ : ángulo de difracción

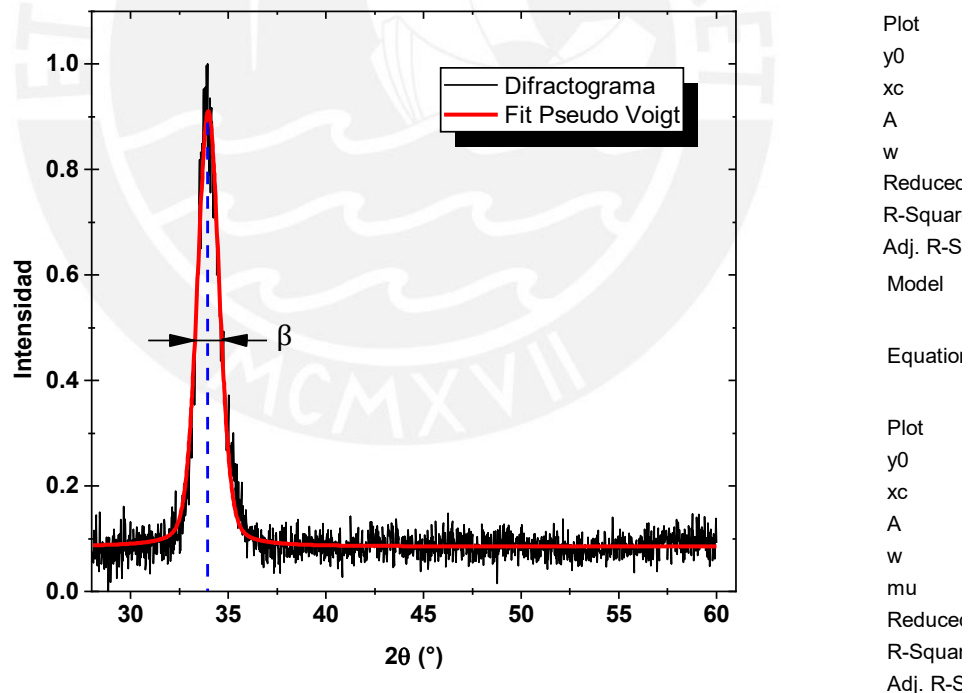


Figura 4. Difractograma de una muestra de AZO depositada sobre un sustrato de sílice fundida, sin recocido térmico (AG). Se muestra el ajuste Pseudo Voigt de la curva con una línea roja. Se señala el ancho a media altura de la campana ( $\beta$ ) y la línea punteada azul muestra el ángulo de Bragg a utilizar en la ecuación de Debye Scherrer.

## 2.3. Propiedades eléctricas del AZO

Las propiedades eléctricas del ZnO son dominadas por los electrones generados de las vacancias de  $O^{2-}$  [44] y también se tiene un pequeño incremento por los átomos intersticiales de Zn, pero estos son inestables lo cual limita su contribución. El AZO está compuesto por ZnO dopado con Al. El Al es un material del Grupo III de los elementos de la tabla periódica y ayuda como donante en el ZnO para ser un semiconductor tipo n. Como los átomos de  $Al^{3+}$  reemplazan a algunos de los átomos de  $Zn^{2+}$  en la estructura cristalina se tiene una mayor conductividad eléctrica en el AZO ( $2.01 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ) que en el ZnO ( $5.02 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ) [45]. Esto ocurre para bajas concentraciones de Al, pues al exceder el 5%atm. se forman fases de  $Al_2O_3$ , que al ser un aislante restringen el flujo de electrones. Además, el exceso de Al no aporta carga y segrega a los límites de granos [40]. La mayor razón de la mejoría en la conductividad eléctrica del AZO es causada por la impureza donadora de Al [46][47]. Con este dopaje las impurezas donadoras ocupan estados muy cerca de la banda de conducción. Esto ocasiona que el nivel de Fermi ( $E_F$ ) ingrese en la banda de conducción alcanzando un comportamiento metálico. Esto convierte al AZO en un material con gran potencial en aplicaciones en electrónica transparente. Además, se puede mejorar e incluso manipular la conductividad eléctrica controlando la temperatura de deposición de  $150^\circ\text{C}$  a  $225^\circ\text{C}$  o a través de recocidos a temperaturas de hasta  $500^\circ\text{C}$  [48]. La temperatura del tratamiento influye en el crecimiento del grano, lo cual mejora la movilidad de los portadores de carga y en otros casos se observa también una difusión de oxígeno variando la resistividad en la película delgada. Dicha energía entregada con la temperatura también aumenta la densidad de portadores de carga en la banda de conducción mejorando la conductividad. No obstante, se tiene un límite de  $600^\circ\text{C}$  aproximadamente pues a mayores temperaturas, en una atmósfera de aire también se puede formar  $Al_2O_3$  empeorando las propiedades eléctricas [48]. Con la finalidad de medir la resistividad del semiconductor después de diferentes tratamientos térmicos se utiliza el método de Van der Pauw. Estos valores son analizados dentro del marco de la definición de conductividad eléctrica de Drude y posteriormente contrastados con los resultados de las propiedades ópticas.

### 2.3.1. Van der Pauw para resistividad específica – VDP

Este método, desarrollado en 1958 [49], consiste en medir la resistividad de una película delgada homogénea con forma arbitraria con contactos suficientemente pequeños o puntuales y localizados en el borde o periferia de la muestra. La muestra no debe tener agujeros aislados y debe ser una superficie continua, las formas típicas son presentadas en la Figura 5. Para esta medida se utilizan 4 puntas o contactos que se colocan en la superficie, por dos de ellas se pasa corriente y por las otras dos se mide el voltaje [50].

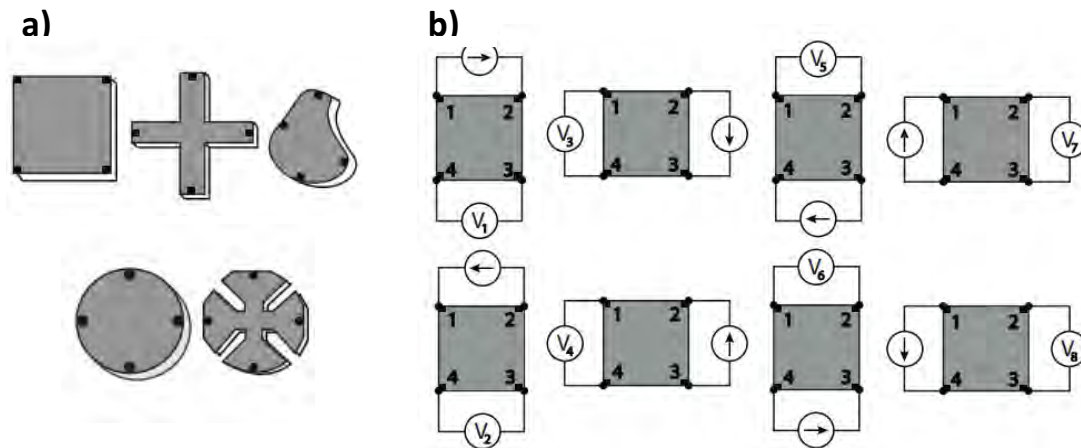


Figura 5. (a) Diferentes formas de sustratos para medición de VdP, los puntos negros simbolizan los contactos en los cuales se mide y se coloca la corriente. (b) Disposiciones de las mediciones. La flecha simboliza el paso de la corriente y  $V_1$  a  $V_8$  las mediciones de voltajes en las diferentes configuraciones.

No obstante, se puede utilizar el método para películas no homogéneas con alguna forma simétrica introduciendo un factor de corrección  $f(R_A/R_B)$  el cual está en función de las resistencias características  $R_A$  y  $R_B$ . Como la forma es simétrica solo se tendrían dos diferentes resistencias siendo  $R_A = R_{12,43} = V_{43}/I_{12}$  y  $R_B = R_{23,14} = V_{14}/I_{23}$ . Estas resistencias dependen de la medición realizada. Estas resistencias son iguales cuando la muestra es homogénea y de forma simétrica, volviendo al factor de corrección igual a uno.

En el Laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Sección de Física se tiene un equipo de medición de resistividad eléctrica por el método de VDP [51]. La resistividad específica se obtiene a partir de la ecuación (2).

$$\rho = t k \frac{R_A + R_B}{2} f(R_A/R_B) \quad (2)$$

Donde:

$\rho$ : resistividad específica

$t$ : espesor de película

$k$ : factor de corrección de distancia entre puntos

$R_A$  y  $R_B$  : resistencias características

$f(R_A/R_B)$  : factor de corrección entre las medidas de las resistencias

En la presente tesis se obtuvo el espesor de la película luego de las mediciones de VDP por lo cual, se procede a hallar la resistencia superficial y luego conociendo el espesor de la película delgada se puede obtener la resistividad específica con la ecuación (3).

$$\rho = t R_s \quad (3)$$

Donde:

$\rho$ : resistividad específica

$t$ : espesor de película

$R_s$ : resistencia superficial

### 2.3.2. Conductividad de Drude

Se sabe que la conductividad es inversamente proporcional a la resistividad en un material como se muestra en la ecuación (4).

$$\rho = 1/\sigma \quad (4)$$

Donde:

$\rho$ : resistividad específica

$\sigma$ : Conductividad eléctrica

Dicha conductividad está asociada a la densidad de carga ( $n$ ) y movilidad de carga ( $\mu$ ) tal como se define en la ecuación de Drude [52], originalmente desarrollada para metales (Ecuación (5)). Esta ecuación se desprende de la ecuación de movimiento de los electrones en un sólido considerando la dispersión de los mismos por el cristal. Si bien este modelo es una aproximación gruesa, ya que la movilidad depende de una masa efectiva determinada por las bandas de energía, el modelo funciona muy bien para metales y semiconductores degenerados. De hecho, la forma de la ecuación 5 coincide con la teoría moderna de transporte electrónico. Esta última toma en cuenta las bandas de energía del material semiconductor y la dispersión con las vibraciones de la red [53]. En cualquiera de los casos, la conductividad es sensible a defectos, límites de grano e impurezas en el material. A pesar de esas discrepancias entre el origen de la ecuación ambas coinciden en la forma, por lo cual se sigue utilizando el modelo de Drude.

$$\sigma = n\mu q \quad (5)$$

Donde:

$\sigma$ : Conductividad eléctrica

$n$ : densidad de portadores libres

$\mu$ : movilidad de portadores libres



Esta ecuación tiene gran importancia en el comportamiento eléctrico del semiconductor pues depende de la movilidad y la densidad de portadores libres. Al dopar el ZnO con Al [54] o al realizar los tratamientos térmicos [41] dichos componentes varían, estableciendo un compromiso entre ambos.

#### 2.4. Propiedades ópticas del AZO

El AZO es un semiconductor transparente en el rango visible ampliamente estudiado por esta característica y su conductividad. El ancho de banda óptico del ZnO es de 3.3 eV, esto le permite potencialmente ser utilizado para la emisión de luz en la región del espectro cercana al UV. Dicha emisión le da la particularidad de tener aplicaciones en electrónica transparente. Cuando se realiza el dopaje del ZnO con Al se mantienen sus características ópticas con un ancho de banda alrededor de 3.36 eV y una transmitancia mayor a 80% [48][23].

Adicionalmente, es posible mejorar la transmitancia óptica y conductividad eléctrica a través de tratamientos térmicos de las películas delgadas [55]. Dichos tratamientos térmicos se pueden realizar en una atmósfera con un gas inerte o con aire en la cámara afectando las propiedades de las películas de manera distinta. Típicamente, se observa un desplazamiento azul (blue shift) del límite de absorción respecto al aumento de la temperatura de recocido. Este se debe al efecto o desplazamiento de Burstein-Moss por el incremento de la densidad de carga. Pues al entregar energía al calentar la muestra permite que electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción [56]. Usualmente, el ancho de banda es la energía necesaria que un electrón necesita para pasar de la banda de valencia a la de conducción denotado por  $E_g$ . Sin embargo, como se observa en la Figura 6 el nivel de Fermi se encuentra sobre la banda de conducción, lo cual implica que la banda de conducción está parcialmente llena. Por esa razón, cuando un electrón absorbe energía y pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, este se va a colocar sobre el nivel de Fermi. Debido a esto, el borde de absorción de un semiconductor degenerado se desplaza a longitudes de onda más cortas con una mayor concentración de portadores de carga [23]. Por lo tanto, a esta diferencia de energías se le conoce como el corrimiento de Bustein – Moss (Ecuación (6)) y es proporcional a la densidad de carga en la banda de conducción [57].

$$E_g^{opt} = E_g + \Delta E \quad (6)$$

Donde:

$E_g^{opt}$ : Ancho de banda óptico

$E_g$ : Ancho de banda

$\Delta E$ : Corrimiento de Bustein – Moss



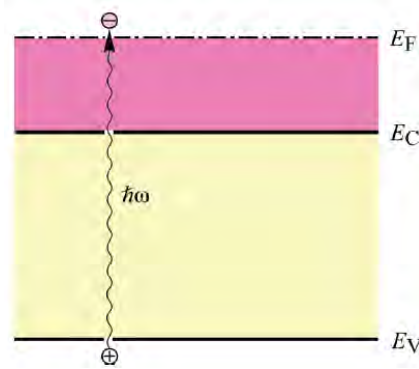


Figura 6. Esquema de las bandas de energía de un semiconductor con dopaje tipo n. El nivel de Fermi está por encima de la banda de conducción lo cual señala la característica de conductor eléctrico. Extraída de: Schubert [52].

Por otro lado, se observa que con tratamientos térmicos los resultados de la transmitancia del AZO rondan el 90% y el ancho de banda crece [58][59][41]. Lo cual se debe también a esa diferencia de energía  $\Delta E$ , la cual aumenta. Con la finalidad de analizar la transmitancia total de la película delgada, se utiliza la ecuación (7) usando medidas espectrales de la transmitancia.

$$T_{Total} = \frac{1}{\lambda_f - \lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_f} d\lambda T(\lambda) \quad (7)$$

Donde:

$\lambda_0$  y  $\lambda_f$ : longitud de onda inicial y final

$T(\lambda)$ : Transmitancia respecto a  $\lambda$

El índice de refracción ( $n$ ) de un semiconductor típicamente decrece con el crecimiento de la energía del ancho de banda ( $E_g$ ) esto de acuerdo con la regla de Moss donde  $n^4 E_g = K = 100\text{eV}$  es una constante [60]. Además, también varía con la temperatura de recocido, pues depende del ordenamiento y el tamaño de los cristales del semiconductor [59].

# 3. Métodos Experimentales

En este capítulo, se muestran los detalles experimentales y parámetros utilizados en las técnicas de fabricación y las de análisis del composito. Primero, se explica el proceso de preparación de las muestras y los materiales utilizados para la elaboración del composito. Luego se explican los métodos de caracterización con los parámetros utilizados, detallando la caracterización desde tres ámbitos: estructural-morfológico, eléctrica y óptica de las muestras con diferentes flexibilidades con la finalidad de obtener las nuevas características y propiedades.

## 3.1. Preparación de las muestras

En este apartado se especifican los parámetros de fabricación de las muestras utilizados en los diferentes procesos. Primero, la elaboración de los sustratos con diferentes flexibilidades por impresión 3D. Luego, la deposición de la película delgada. Finalmente, el tratamiento térmico en el horno tubular de cuarzo.

### 3.1.1. Impresión 3D de los sustratos

En la elaboración de los sustratos por impresión 3D con la tecnología Polyjet se utiliza una máquina Objet 500 Connex 3 ubicada en la Sala de Manufactura Digital VEO 3D de la PUCP. Para el material del sustrato se utilizan 2 polímeros termoestables fotopoliméricos sus nombres comerciales son: Agilus 30 Clear y Vero Clear.

Dichos materiales fueron escogidos pues ambos muestran una transparencia que podría ser útil de explorar. Además, en la Tabla 2 se muestran las propiedades extraídas de la ficha técnica del fabricante. Físicamente, el Agilus 30 Clear es un material translúcido flexible, durable, que imita al caucho, mientras que el Vero Clear es un polímero rígido y translúcido que imita al vidrio (ver Figura 7).

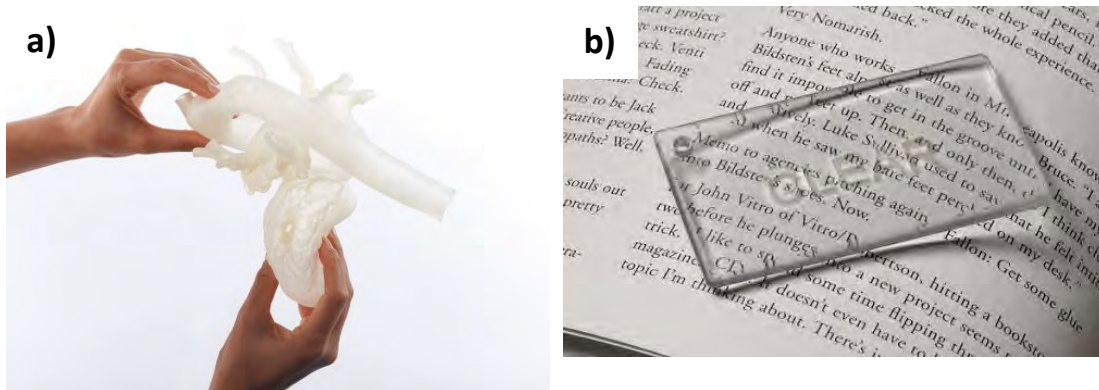


Figura 7. Materiales de impresión 3D utilizados para los sustratos. (a) Agilus 30 Clear, material flexible. (b) Vero Clear material rígido. Extraído de: Stratasys [30].

Como se muestra en la Tabla 2, la propiedad de dureza está medida en escala Shore. La cual es la escala más utilizada en polímeros, Shore A es para materiales suaves se podría comparar con siliconas o espumas como la de las plantillas. Mientras que la escala Shore D es para polímeros más rígidos como PVC o ABS utilizados en tuberías, juguetes, entre otros [61]. La resistencia a la tracción es notoriamente más alta para el Vero Clear pues es un material rígido, a diferencia de la elongación a rotura es mayor la del Agilus 30 Clear por su consistencia y parecido a un elastómero como el caucho o silicona.

Tabla 2. Propiedades según ficha de datos de Agilus 30 Clear y Vero Clear

Propiedad	Agilus 30 Clear	Vero Clear
Dureza	30-35 Shore A	83-86 Shore D
Resistencia a la tracción	2.4 – 3.1 MPa	50-65 MPa
Alargamiento a rotura	220-270%	10-25%

Las impresiones 3D de las muestras se dieron en dos lotes diferentes, primero se probó con diferentes tamaños de geometría cuadrada y espesores en el material puramente flexible Agilus 30 Clear (Muestras A que se observa en la Figura 8). Con la finalidad de escoger el diseño óptimo para la deposición de la película. Aquí se observó que las muestras de 20 mm de lado se deformaban en el centro lo cual ocasionaba el desprendimiento y caída de los sustratos dentro de la cámara de la deposición. Lo mismo ocurría con los diseños de 10 mm de lado y con espesores desde 0.2 mm y 0.5 mm.

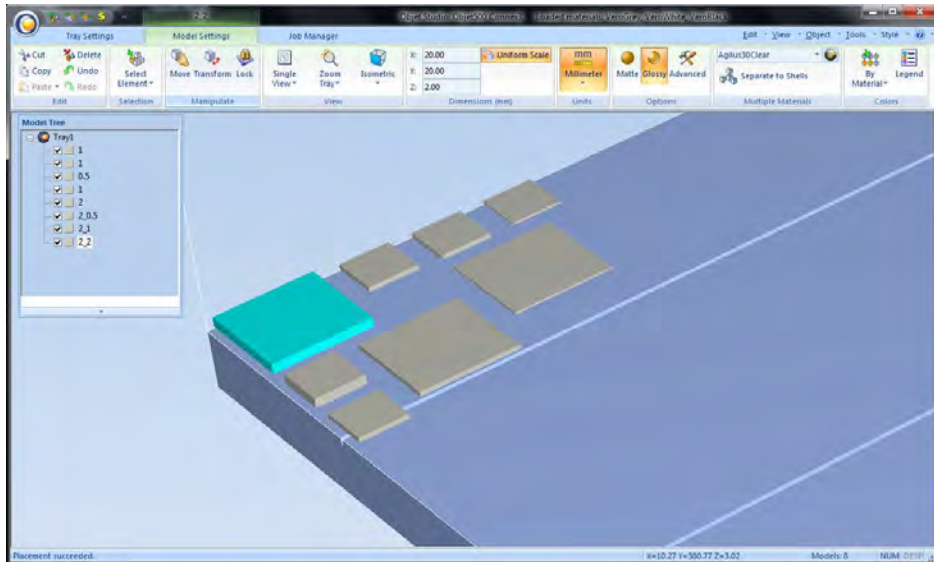


Figura 8. Programa de laminación Objet Studio con las muestras A, tamaños de 20 × 20 mm y 10 × 10 mm a imprimir con diferentes espesores de : 0.2, 0.5, 1 y 2 mm.

Por lo tanto, se definió que el tamaño a utilizar sería 10 mm de lado con 1 mm de espesor. Luego de definir la geometría, se procedió a imprimir los sustratos B con diferentes flexibilidades como se muestra en la Figura 9. Con el interés de evaluar el cambio en las propiedades de la película delgada de AZO dependiendo de la variación de la flexibilidad del sustrato, las cuales son las estudiadas en la presente tesis.

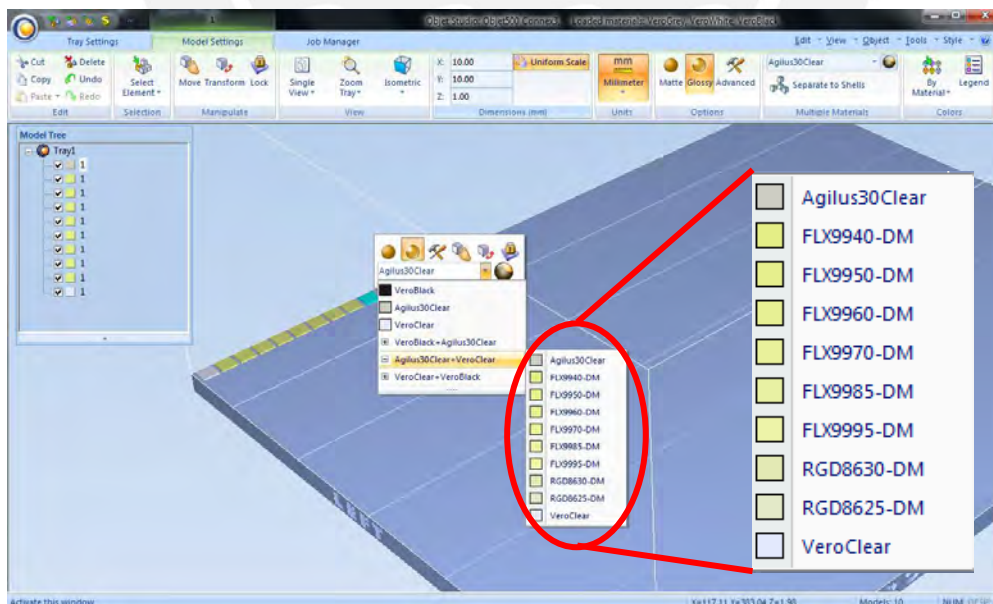


Figura 9. Programa de laminación Objet Studio con los sustratos B (muestras 10 × 10 mm), se señala las mezclas predeterminadas que el programa ofrece.

Como se muestra en la Figura 9 los sustratos son de material digital, siendo la mezcla de Agilus 30 Clear con Vero Clear en diferentes porcentajes. Se observa que el programa de laminación de la impresora otorga la posibilidad de escoger entre 10 diferentes mezclas entre dichos materiales. Entonces, se le define a cada sustrato una de las opciones de las mezclas. En la Tabla 3 se detallan las etiquetas de las muestras, el material digital utilizado y la dureza de cada uno de ellos. Además, se tienen dos sustratos de control de sílica fundida.

Tabla 3. Material de sustratos B

<b>Muestras B</b>	<b>Material</b>	<b>Dureza</b>
B1	Agilus 30 clear	Shore A30
B2	9940	Shore A40
B3	9950	Shore A50
B4	9960	Shore A60
B5	9970	Shore A70
B6	9985	Shore A85
B7	9995	Shore A95
B8	8625	Shore D80
B9	8630 (Simulación de Polipropileno)	Shore D83
B10	Silica fundida	-
B11	Vero Clear	Shore D85
B12	Silica fundida	-

### 3.1.2. Deposición de las películas delgadas

La técnica empleada para la deposición fue PVD (Physical Vapor Deposition – Deposición física por vapor) utilizada para depositar películas delgadas de materiales conductores o no conductores y tiene ventajas sobre otras técnicas como CVD (chemical vapor deposition – Deposición química de vapor), y la evaporación o pirólisis en spray, ya que puede trabajar con deposición de aleaciones, temperaturas bajas en el sustrato, además de otorgar buena adhesión de capas, altas tasas de deposición, uniformidad de la superficie y compuestos de diferentes materiales en una sola capa [62]. Adicionalmente, PVD es escalable a niveles industriales [13].

Dentro de las técnicas de PVD se encuentra la pulverización catódica (magnetron sputtering), el cual consiste en un proceso en alto vacío de colisiones entre partículas incidentes a los objetivos. El objetivo contiene el material a pulverizar para recubrir el sustrato. Debajo de cada objetivo se encuentran imanes, los cuales concentran el

campo magnético cerrado para atraer a los iones ocasionando mayor densidad de bombardeo. Esto aumenta la velocidad de deposición del recubrimiento [63].

El laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Sección de Física cuenta con un sistema de pulverización catódica de tres magnetrones. Este puede utilizar hasta tres objetivos de materiales distintos como conductores, semiconductores o dieléctricos (como el que se muestra en la Figura 10). Además, cuenta con un plato de sustrato giratorio, con la finalidad de que la deposición sea más homogénea, dicho plato puede enfriarse o calentarse con el fin de modificar la estructura del material a depositar.

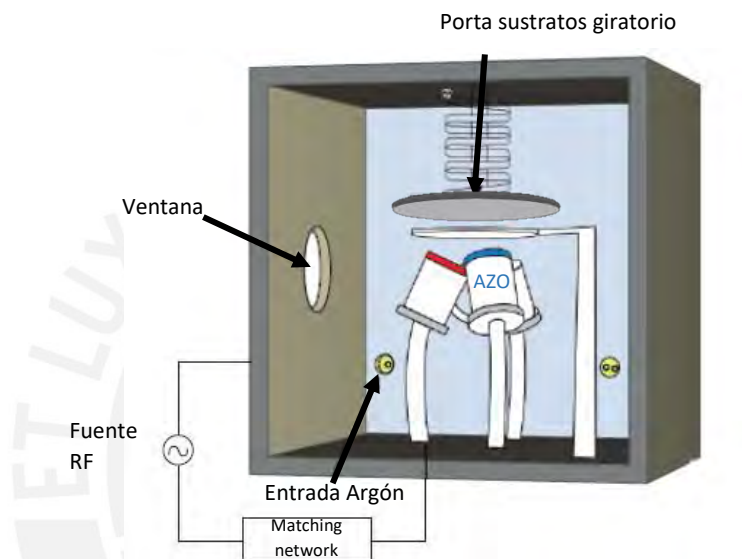


Figura 10. Esquema del equipo utilizado de la tecnología de pulverización catódica y sus partes. Solo se especifica el target de AZO utilizado en este trabajo.

El material de la película depositada sobre los sustratos impresos es AZO, Óxido de Zinc (ZnO) dopado con Aluminio. Para lo cual, se utiliza un target de 50.8 mm de diámetro con 3 mm de altura, con una proporción de 98 % de ZnO y 2 % de  $Al_2O_3$ . Según Kim et al [54] con este tipo de targets de AZO se tiene las propiedades óptimas de conductividad y transmitancia cuando el dopaje de Aluminio está entre 1 - 3%.

Primero se realizó la deposición de la película delgada sobre los sustratos A, que era de diferentes tamaños. Como se mencionó anteriormente, estas diferentes geometrías complicaron el proceso de deposición, pues al tener muestras con área superficial amplia se despegaban del plato giratorio. Por dicho motivo se escogió el tamaño de los sustratos B, a los cuales se les asignó flexibilidades distintas. Se observa en la Figura 11 cómo se colocaron en el platillo giratorio y se adicionaron dos muestras de control o



referencias de sílica fundida. En la Tabla 3 se detallan los materiales y flexibilidad de cada sustrato. Ambas deposiciones se realizaron con los mismos parámetros: con plato giratorio enfriado ( $50^{\circ}\text{C}$  en los sustratos), colocados a una distancia de 6 cm del target y el proceso duró 8 horas. La presión básica en la cámara fue de  $2,71 \times 10^{-6}$  mbar con flujo de Argón de 30 sccm. La presión de formación del plasma de  $4,13 \times 10^{-2}$  mbar, la deposición se realizó con una presión de  $1 \times 10^{-2}$  mbar a una potencia de 120 W.

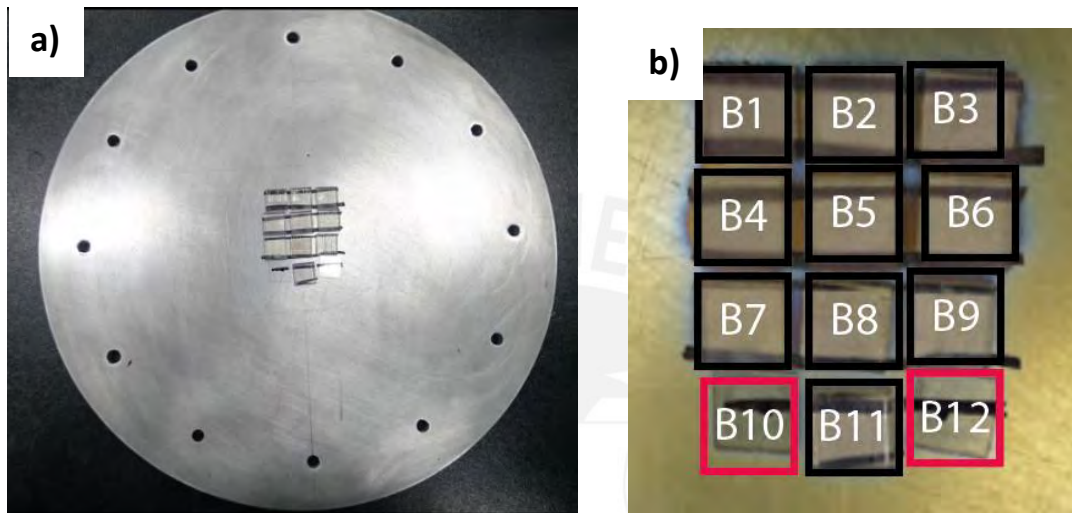


Figura 11. Sustratos B colocados en la plataforma giratoria. (a) Antes de la deposición. (b) Después de la deposición y ubicación de las muestras B para discernir las flexibilidades, se señala con cuadrado negro los sustratos poliméricos y con cuadrado rojo los sustratos de sílica fundida.

### 3.1.3. Tratamientos térmicos

Con el fin de mejorar propiedades de las películas delgadas luego de la deposición, se puede ayudar a la cristalinidad de las películas del semiconductor con tratamientos térmicos de recocido. Con estos tratamientos el grano del cristal crece tomando una forma equiaxial [23], esto ocasiona una disminución de defectos de límites de grano en la película mejorando la movilidad de portadores de carga, es decir, la conductividad. Además, como ya ha sido mencionado los tratamientos de recocido entregan energía a los electrones pasando de la banda de valencia a la de conducción mejorando propiedades eléctricas y ópticas. En el presente trabajo se utilizó un horno tubular de cuarzo para realizar el recocido de las muestras a diferentes temperaturas como se muestra en la Figura 12.

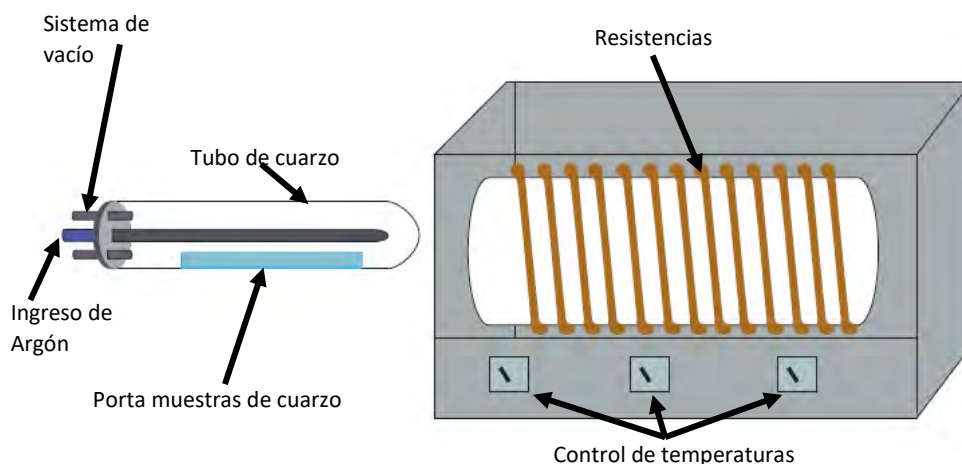


Figura 12. Esquema del horno de cuarzo tubular con sus partes. El porta muestras es retirable.

En la Tabla 4 se observa la variación de la temperatura, así como los parámetros del gas y presión en el horno tubular para las muestras A y B. El calentamiento de las muestras A sirvió para discernir entre utilizar calentamiento en Aire o en Argón. Escogiendo el de Argón por mejorar significativamente la conductividad de la película, ya que como se mostrará más adelante en Aire no se obtenía la conductividad necesaria para poder medir con el equipo que se encuentra en el laboratorio.

Tabla 4. Parámetros de tratamientos térmicos

Parámetro	Muestras A	Muestras B
Temperaturas	180 / 200 °C	180 / 200 / 220 / 240 / 260 °C
Gas	Aire / Argón	Argón
Presión	Aire: sin vacío Argón : $4 \times 10^{-1}$ mbar	$4 \times 10^{-1}$ mbar

El procedimiento para los recocidos comienza con el calentamiento del horno a la temperatura requerida, en paralelo colocar las muestras en el tubo de cuarzo e ingresar el Argón en la cámara del tubo. Luego, ingresar el tubo de cuarzo en el horno calentado para una permanencia de una hora. Cuando se cumple este tiempo retirar el tubo de cuarzo del horno y dejar enfriar por 20 min en aire quieto. Finalmente, se procede a quitar la presión del gas de Argón y retirar las muestras.



### 3.2. Caracterización de las muestras

Con la finalidad de analizar las propiedades de la película delgada de AZO sobre los sustratos de diferentes flexibilidades impresos en 3D se realizaron caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas. En la Tabla 5 se muestra el resumen de los ensayos realizados y se detalla sobre qué muestras se practican cada uno de ellos.

Tabla 5. Resumen de técnicas de caracterización utilizadas para cada muestra

Caracterización	Muestras
Estructural y morfológica	
- DRX	Referencia – Sílica fundida
- DSC-TGA	Agilus 30 y Vero Clear
- EDS	Todas las muestras
Eléctrica	
- VDP	Todas las muestras
Óptica	
- Espectrometría UVVIS	Referencia – Sílica fundida

#### 3.2.1. Caracterización estructural y morfológica

Para comenzar el análisis de la influencia de la flexibilidad del sustrato en las propiedades de la película delgada de AZO, se debe conocer la estructura y morfología, lo cual se ha analizado mediante los métodos del SEM-EDS para observar la película y la composición química de la misma, el DRX para observar el tamaño de grano de la película delgada y DSC-TGA con la finalidad de obtener las temperaturas de transición del sustrato.

##### 3.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido – SEM

Esta técnica se utiliza para observar la topología superficial de una muestra, así como también para conocer la composición elemental, al tratarse de un haz de electrones se requiere una superficie conductora para observar u obtener la composición óptima. El principio de funcionamiento del equipo es bombardear la muestra con un haz de electrones como se muestra en la Figura 13, en donde se escoge una región rectangular a analizar, por lo tanto, el haz de electrones barre línea a línea toda el área elegida [64].

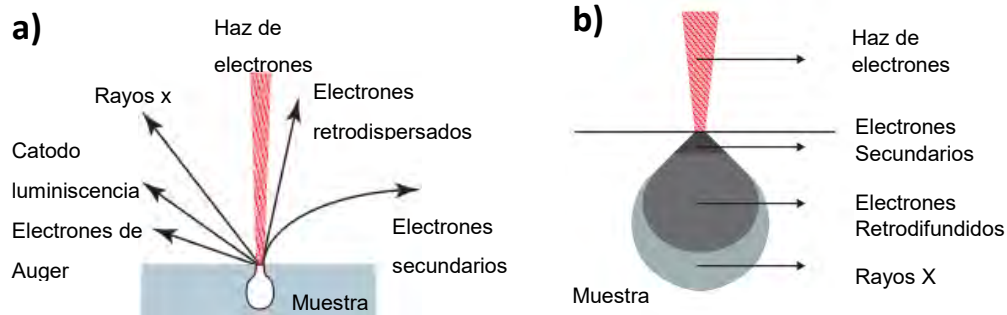


Figura 13. (a) Esquema del funcionamiento del SEM y señales emitidas medibles luego de la incidencia del haz de electrones. (b) Penetración de los electrones en forma de gota dentro de la muestra. Adaptado de: Nazrasadani et al [64].

En este recorrido se generan diversas señales las cuales pueden ser reconocidas por diferentes detectores, en la Figura 13 se puede observar la penetración de los electrones en la muestra con una forma de gota. La señal en cada zona depende de la energía. Para hallar la composición química se utilizan los detectores de rayos X, lo cual da lugar a la técnica conocida como Espectroscopía por Energía de Dispersión de rayos X (EDS o EDX). Esta técnica permite determinar la composición química elemental de una muestra mediante la detección de los rayos X característicos emitidos luego de la interacción del haz de electrones con los átomos de la película. De esta manera, se puede identificar qué materiales presenta y la cantidad porcentual de los mismos en la muestra. Esto se puede observar en la gráfica de la Figura 14 la cual se ha extraído como resultado del ensayo en la máquina. Para el análisis se necesitan los datos de la energía característica de los materiales. En la Tabla 5 se encuentran las energías del zinc (Zn), oxígeno (O) y aluminio (Al) que serán claves para este trabajo.

Además, se tienen otras interacciones más superficiales que generan señales (ver Figura 13b), la dispersión inelástica es cuando los electrones pierden energía, pero siguen con su trayectoria, a esto se le conoce como Electrón Secundario (SE) y la dispersión elástica es cuando un electrón no significativo pierde su energía pero cambia su dirección de trayectoria, lo cual se llama Electrones Retrodispersados (BSE) [65].

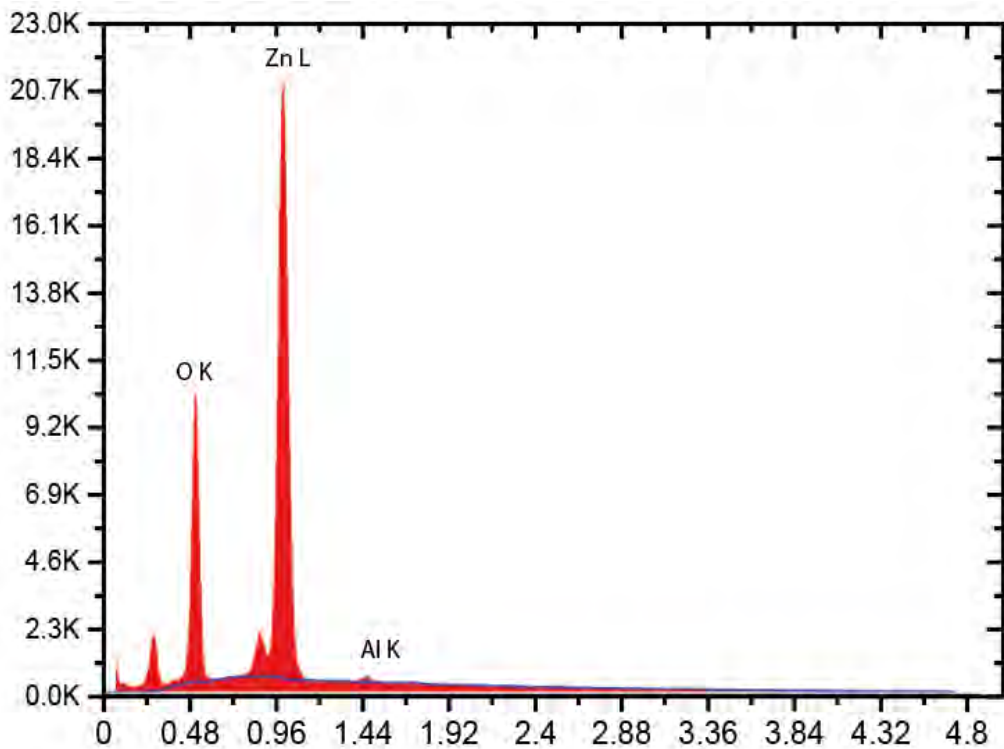


Figura 14. Gráfico EDS Intensidad versus Energía, donde se observa la cantidad de cada material en la película depositada (Zn, Al y O<sub>2</sub>) mediante la energía característica de dichos elementos.

Tabla 5. Energía característica de los materiales a utilizar. Fuente:[66]

Elemento	Capa K - K $\alpha$ (keV)	Capa L - L $\alpha$ (keV)
Zinc	8.630	1.012
Oxígeno	0.525	-
Aluminio	1.486	-

En este trabajo se ha utilizado el equipo ubicado en el CAM (Centro de Caracterización de Materiales) de la Pontificia Universidad Católica del Perú, de la marca FEI, modelo Quanta 650 con un detector de EDS EDAX Octane Pro para medir la concentración de zinc, oxígeno y aluminio que se encuentra en la película depositada. Se han colocado los parámetros necesarios para medir la película depositada y que la penetración de los electrones no incida en el sustrato polimérico. Con la finalidad de visualizar el cambio de composición sólo en la película al someter las muestras al tratamiento térmico. Aparte de la composición, también se han tomado algunas imágenes de la superficie para analizar la topografía. La máquina cuenta con un filamento de tungsteno para la emisión de los electrones, los parámetros utilizados son alto vacío, un diámetro del haz de

electrones de 7 nm, con una potencia del haz de 5 KV, la distancia de trabajo de 10 mm, un aumento de 200 X y un tiempo para la adquisición de 100 segundos.

### **3.2.1.2. Difracción de rayos X – DRX**

Es una técnica no destructiva que sirve para medir la cristalinidad, la composición química y algunas propiedades físicas de películas delgadas [67]. Se incide el haz de rayos X contra el sustrato con un cierto ángulo inicial  $\theta$  en donde se mide la difracción de dichos rayos, luego se aumenta el ángulo y se repite el procedimiento hasta barrer el rango requerido. Se utiliza para poder observar la mejora en la cristalinidad de las películas delgadas después de haber sido sometidas a tratamientos térmicos. Por ejemplo, en la influencia en el óxido de zinc con diferentes temperaturas de recocido [68]. Esto también guarda relación con las propiedades eléctricas como conductividad del material y son estudiados en conjunto [69]. Además, se puede medir el tamaño de grano de la película delgada y los esfuerzos residuales. Los datos se presentan en un difractograma, el cual se analiza comparando con un patrón estándar en donde se pueden observar los planos cristalinos dependiendo del material que se haya depositado.

En este trabajo se utiliza la máquina D8 Discover de la compañía Bruker para analizar el cambio en la cristalinidad de la película delgada con los diferentes tratamientos térmicos. La configuración fue de Bragg – Brentano con una radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) bajo un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Se coloca el espejo de haz paralelo de Goebel, con una rejilla de 0,6 mm y una boquilla de 1 mm. En el software se coloca una altura de la muestra de 1.588 mm fija para todas las muestras. El rango de medición del ángulo fue  $0.05^\circ - 80^\circ$  con un paso de  $0.01^\circ$  con una precisión del goniómetro  $\pm 0.01^\circ$ .

### **3.2.1.3. Calorimetría de barrido diferencial (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA)**

Se realizaron pruebas termoanalíticas [70] a la materia prima de impresión pues las fichas técnicas no mostraban la temperatura de degradación. Esto era de vital importancia para el análisis de los resultados cuando se exceda dicha temperatura en los tratamientos térmicos, pues podría cambiar las propiedades por los gases emanados.

En dichas técnicas se analiza la diferencia de calor entre la muestra y una referencia (aire) en función de la temperatura hasta los  $600^\circ\text{C}$ . Los calorímetros son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante las transiciones en las que el

material sufre transformaciones físicas, como el pasar de sólido a líquido o gas, como también la transición vítrea de los polímeros.

El equipo que se utilizó está ubicado en el Área de Polímeros del Laboratorio de Materiales de la Sección Mecánica es de la marca Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, el cual se utilizó desde la temperatura ambiente de 23°C hasta 600°C con un barrido de 1°C y una velocidad de 10°C/min.

### 3.2.2. Caracterización eléctrica – Método de Van der Pauw

El procedimiento de Van der Pauw ha sido seguido en las muestras para medir resistividad de la película delgada en los sustratos del tamaño de 10 × 10 mm de área superficial, por lo tanto, los contactos se han ubicado en las esquinas de las muestras (Figura 15a). Las cuatro puntas utilizadas han sido de Oro para obtener una medición más fiable ya que dicho material otorga alta resistencia a la corrosión. Cuenta con una fuente e instrumento de medida SMU Keithley 2450. En donde se encuentran dos bornes para la fuente y dos bornes para el sensor de medida. Además, se tiene un multímetro SMU Keithley 2701 y un conmutador Keithley 7709. El equipo genera de corriente máxima 100 mA y mínima de 1 nA, con voltaje máximo de 105 V, mientras que el rango del multímetro digital 10 mA, 100 mA, 1 A y 3 A con una resolución mínima de 10 nA.

Las muestras A, al tener una resistividad muy alta, no se obtenía medición con los contactos en las esquinas. Como se muestra en la Figura 15b, pero se obtenían mediciones de resistividad cuando se colocaban las puntas en las crestas del material.

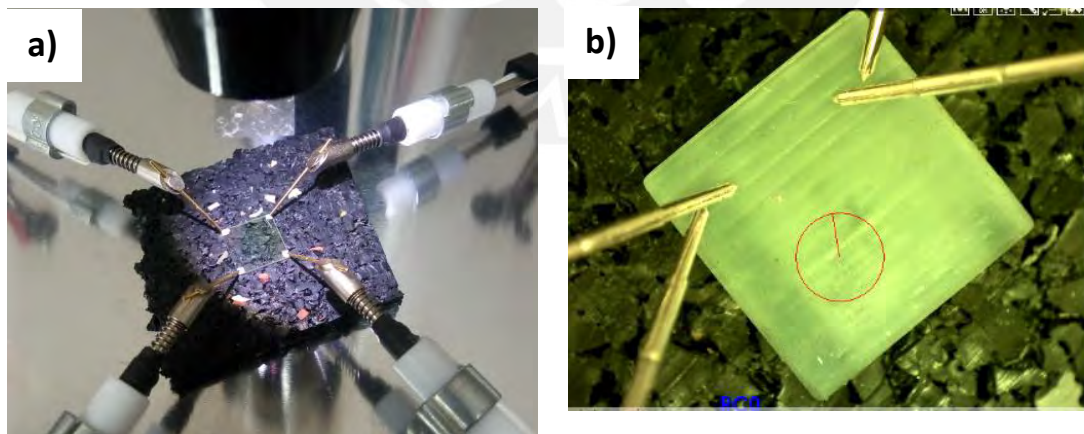


Figura 15. (a) Medición positiva de VDP en las muestras. (b) Medición de VDP en las crestas del material.

### 3.2.3. Caracterización óptica - Espectroscopía Ultravioleta-Visible-Infrarrojocercano (UV-Vis-NIR)

Este método permite examinar propiedades ópticas de un material, es muy utilizado pues brinda una respuesta rápida, simple y económica, cuando se necesita analizar el cambio de la transmitancia y absorbancia del material mientras se cambia la longitud de onda que la atraviesa. Como se observa en la Figura 16 se tienen las lámparas, la luz que emiten pasan por medio de filtros y un monocromador, este haz se direcciona a la referencia (normalmente aire) y a la muestra. Luego, se comparan las medidas y se obtiene la transmitancia del material dependiendo de la referencia [71]. El resultado es un espectro de transmitancia del material dependiendo de la longitud de onda a la cual ha sido expuesta.

Con los datos del espectro se puede obtener los valores del índice de refracción y espesor de la película, con el análisis del método de Swanepoel [72].

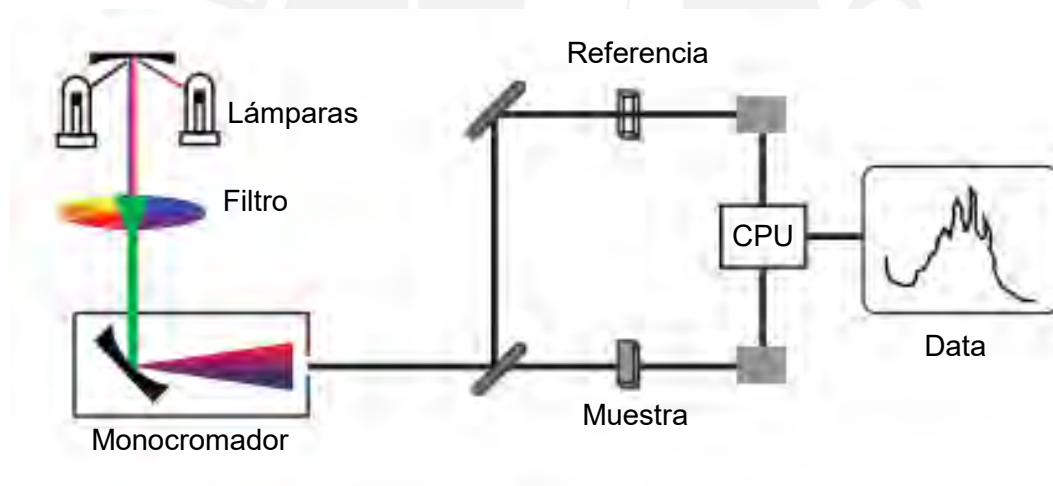
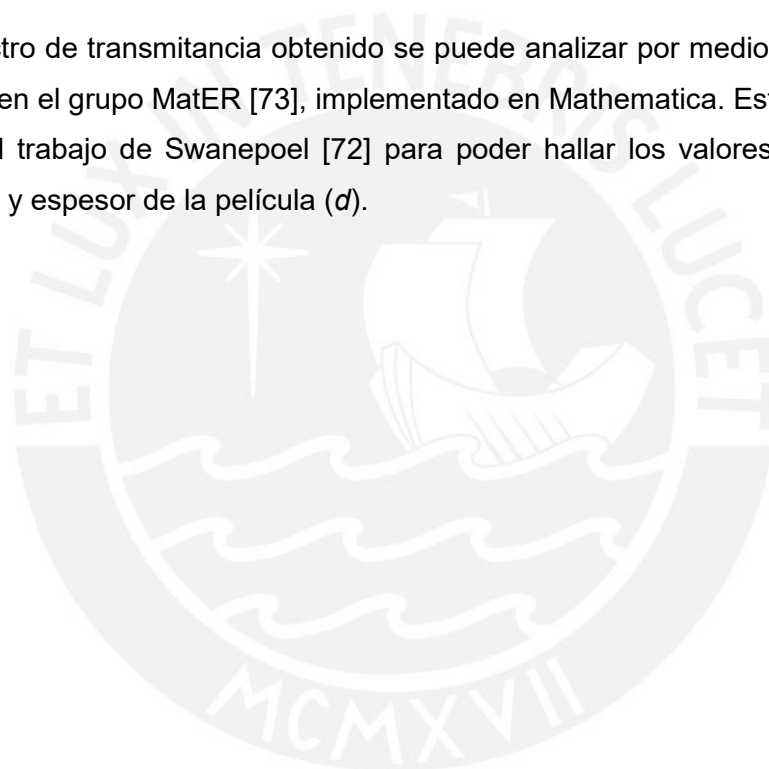


Figura 16. Partes de un equipo de espectroscopía UV VIS NIR, en el lugar de la referencia se ha colocado el sustrato y en la muestra el sustrato con la película. Se comparan en la computadora resultando en un espectro de transmitancia vs la longitud de onda.

A continuación, se detallan los parámetros utilizados en la toma de datos de la transmitancia por medio del espectrómetro de UV-Vis-NIR en la medición del sustrato de sílica fundida. Se realiza en un equipo de la marca Perkin Elmer, del modelo Lambda 950 el cual mide el porcentaje de transmitancia en el rango desde 175 nm hasta

3300 nm con un paso o resolución espectral de 1 nm. El equipo cuenta con dos lámparas de radiación como se muestra en la Figura 16. Una lámpara es de Deuterio con una longitud de onda desde 175 hasta 400 nm y la otra lámpara de Halógeno – Tungsteno con la longitud de onda desde 360 hasta 3300 nm. En cada medición por temperatura del tratamiento de recocido se obtiene primero la transmitancia del aire para verificar que tenga 100%. Con este paso se cerciora que el equipo se encuentre en óptimo estado. Luego, se mide la transmitancia del sustrato sin película delgada para marcar la referencia. Para finalmente, poder comparar con la medición de la transmitancia de la muestra que contiene la película delgada. Dicha medición debería ser menor que la del sustrato solo.

Con el espectro de transmitancia obtenido se puede analizar por medio de un método desarrollado en el grupo MatER [73], implementado en Mathematica. Este método está basado en el trabajo de Swanepoel [72] para poder hallar los valores del índice de refracción ( $n$ ) y espesor de la película ( $d$ ).



## 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de las propiedades del material compuesto por sustratos poliméricos de diferentes flexibilidades con recubrimiento de una película delgada de AZO. Primero se analizan los cambios estructurales y de composición, luego estos son contrastados con las propiedades eléctricas y ópticas de la película delgada. El objetivo es evaluar el impacto del sustrato polimérico, su flexibilidad y modificación con tratamientos térmicos sobre las propiedades del AZO.

### 4.1. Estructura y composición

Se presentan y analizan los resultados del cambio en la estructura y composición tanto de la película delgada como del sustrato polimérico. Primero, se presenta los resultados del ensayo de DSC-TGA de los materiales utilizados por impresión 3D. Luego, se analiza el cambio estructural en la película de AZO sometida a los tratamientos térmicos depositada sobre el sustrato de sílica fundida. Finalmente, se observa el cambio en la morfología de la superficie mediante microscopía electrónica y se cuantifica la variación en la concentración de los elementos de la película delgada depositada en los sustratos poliméricos.

#### 4.1.1. Temperatura de degradación del sustrato

Por medio del ensayo de DSC - TGA se analizan los cambios físicos de fusión, o descomposición a diferentes temperaturas de la materia prima de los sustratos. Dichos materiales son el Agilus 30 Clear (material flexible) y el Vero Clear (material rígido). En la Figura 17 se presentan tres curvas DSC, TGA y DTG (Calorimetría de barrido diferencial, Análisis termogravimétrico y la Derivada termogravimétrica). Estas permiten el análisis del Agilus 30Clear y su comportamiento frente a los tratamientos térmicos a los cuales son sometidos los sustratos. En esta figura, se puede observar que la temperatura de descomposición (temperatura on set) ocurre alrededor de los 220°C, de acuerdo con la curva TGA que muestra la pérdida de masa. Así mismo, la masa residual es de 9.93% después de los 600°C, principalmente debido a los residuos de calcinación, los cuales en su mayoría son derivados del carbón de las cadenas poliméricas. La curva



DTG es la derivada de la curva TGA, esta permite observar los cambios en la masa de la muestra en forma de picos. Estos últimos coinciden con las etapas de descomposición del material, por lo que son llamados picos máximos de descomposición y ocurren alrededor de 320°C y 420°C. Por otro lado, de la curva DSC se pueden observar los cambios exotérmicos (picos invertidos) y endotérmicos (picos hacia arriba) de la muestra, el primer pico endotérmico es ocasionado por el impulso del calentamiento del equipo, luego el siguiente pico endotérmico alrededor de los 320°C coincide con el punto de mayor degradación observado en el DTG, puesto que para este proceso el material requiere energía.

Según las curvas mostradas se observa que el polímero no tiene temperatura de fusión, pues este proceso es endotérmico y se encuentra antes de la degradación. De la hoja técnica del material [74][75] se sabe que es un polímero termoestable y fotocurable, por lo tanto, no presenta una temperatura de fusión.

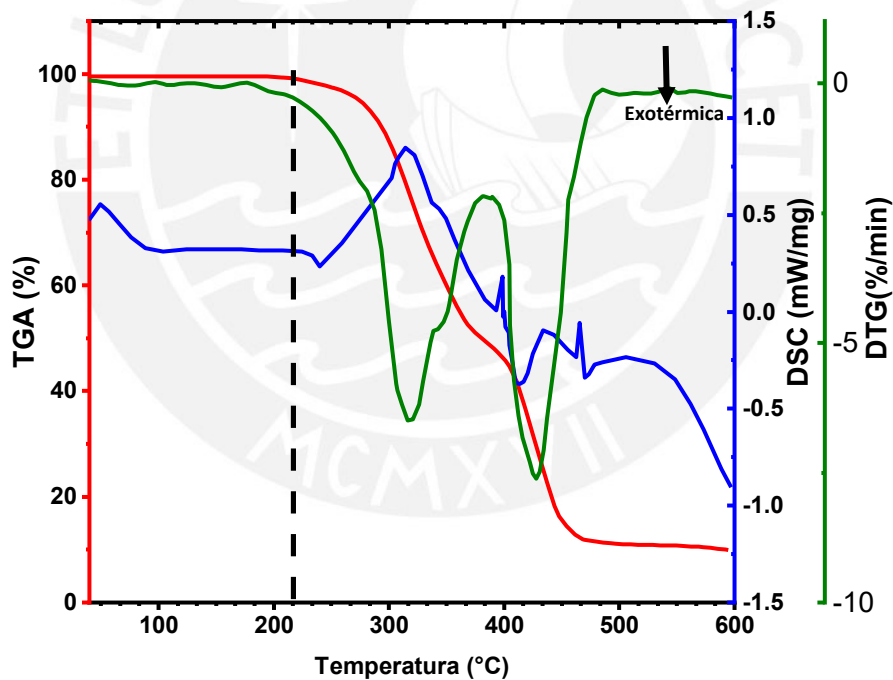


Figura 17. Termograma del Agilus 30Clear – Shore A30 se señala el inicio de degradación del material a 220°C aproximadamente con línea punteada negra. Curva roja corresponde a TGA, curva verde punteada DTG y curva azul DSC.

En la Figura 18 se presenta el termograma del material Vero Clear- Shore D85. En la curva del TGA se puede observar que tiene una pendiente negativa desde los 100°C. Esto no implica un cambio en la estructura del material, ya que este polímero es susceptible a la absorción de agua de la humedad ambiental. El agua se evapora y es desorbida desde alrededor de los 50°C por lo que comienza una reducción en el peso de la muestra. La temperatura de inicio de descomposición del material se encuentra alrededor de los 290°C y la masa residual a 600°C es de 1.40 % de la muestra. A partir del DTG se observa que las temperaturas de máxima descomposición están alrededor de los 320°C y 440°C. De la misma manera que el Shore A30 del DSC se notan las reacciones endotérmicas coincidentes con la degradación.

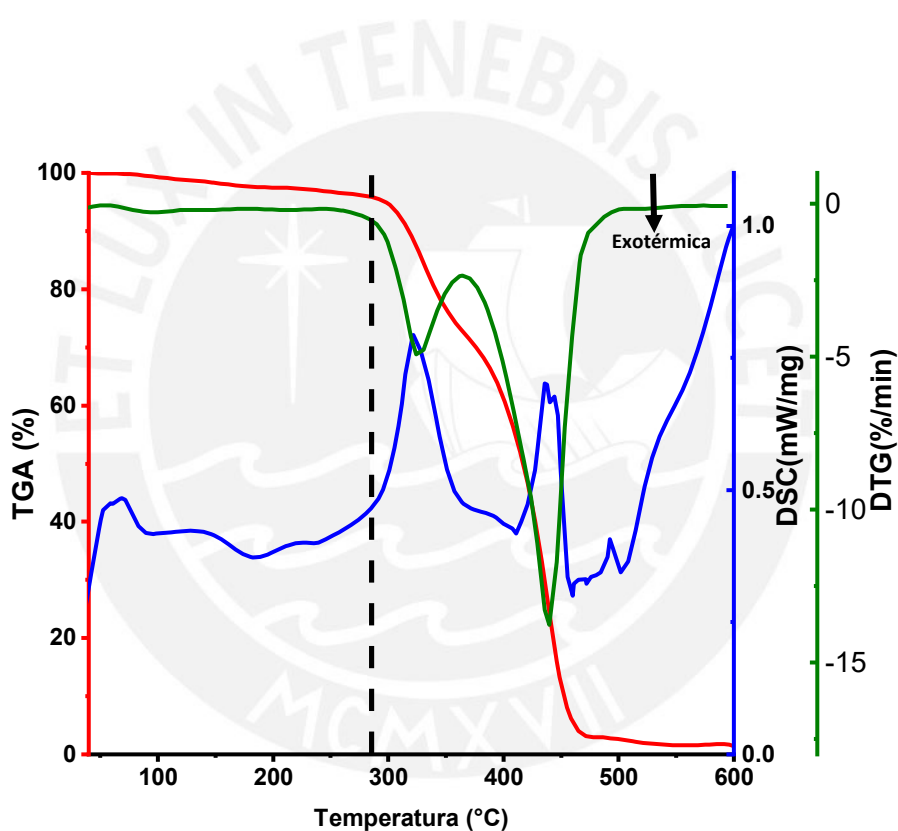


Figura 18. Termograma del VeroClear – ShoreD85 que señala el inicio de degradación del material a 290°C aprox. con línea punteada negra. Curva roja corresponde a TGA, curva verde punteada DTG y curva azul DSC.

Finalmente se espera que los compuestos poliméricos en base de Agilus y Vero tengan propiedades térmicas dentro de los límites establecidos por los termogramas mostrados. Este análisis revela que la menor temperatura de trabajo está determinada por el Agilus

30 Clear (material flexible puro), ya que se degrada a 220°C. Por lo tanto, los sustratos que contenían en su composición este material flexible (desde la muestra Shore A30 hasta la Shore A95) soportaron un tratamiento de recocido máximo de 220°C por una hora. Temperaturas mayores producen daños macroscópicos como burbujas, fisuras y roturas de los sustratos, observados bajo micrografías SEM (Figura 24). Por otro lado, en las muestras con mayor composición de Vero Clear (material rígido) se sometieron a tratamientos hasta 260°C sin problemas de roturas. No obstante, microdaños producidos por los tratamientos térmicos son posibles, en particular debido a las distintas propiedades mecánicas entre la película delgada y el sustrato, impactando sobre sus propiedades eléctricas.

#### **4.1.2. Efecto de los tratamientos en la estructura de la película de AZO**

Este análisis, se enfoca en la película delgada de AZO depositada sobre el sustrato de sílica fundida y no sobre el polímero. Pues, se necesitaba conocer el tamaño de grano de la película de AZO con cada tratamiento térmico. Dicha medición se hubiese visto afectada al medir sobre el sustrato polimérico por las rugosidades superficiales. Entonces en el sustrato de sílica fundida se analizan los difractogramas obtenidos de los ensayos de DRX para obtener el plano predominante del cristal, el tamaño de grano y el estado de tensiones internas. Estos parámetros son evaluados para cada temperatura de recocido. La Figura 19 contiene los difractogramas de AZO después de un recocido a distintas temperaturas. El plano cristalográfico teórico obtenido del patrón de difracción de polvo de AZO (Powder Diffraction File – PDF 23-1491) también es presentado en esta figura con el propósito de contrastar el efecto de los tratamientos térmicos. La muestra presenta el pico predominante en la dirección cristalográfica preferente de (0 0 2). Este se desplaza a ángulos mayores con el aumento de la temperatura del recocido. Resultados similares han sido reportados por Chen et al [41] bajo tratamientos en una atmósfera de argón y por Lin et al [76] bajo tratamientos en una atmósfera de oxígeno (O<sub>2</sub>) y nitrógeno (N<sub>2</sub>) y con sustratos vítreos. Chen et al reportan también un pico en la dirección (0 0 2) el cual se desplaza desde 33.78° hasta 34.01° con los tratamientos de recocido. En su caso particular, las muestras fueron expuestas a los tratamientos por 2 horas en atmósfera de argón. Adicionalmente, la temperatura de deposición es de 240°C, mientras que en este trabajo la temperatura del sustrato estuvo alrededor de los 50°C debido al enfriamiento activo del portamuestras. Chen señala también que con un recocido a 310°C se encuentra un nuevo pico en la dirección (0 0 4). A través de la ecuación de Debye Scherrer, obtienen valores de tamaño de grano desde 10.3 nm a 170°C hasta 25.2 nm a 450°C, parecidos a los hallados en este trabajo mostrados en la Tabla 6. Por otro lado, Lin et al utilizan atmósferas de

oxígeno y nitrógeno para los tratamientos térmicos obteniendo el pico prominente en la misma dirección preferencial de (0 0 2) y el tamaño de grano calculado ronda los 20 nm.

Tabla 6. Desplazamiento del ángulo  $2\theta$  y el crecimiento del tamaño del grano afectados por la temperatura de recocido

Temperatura de recocido (°C)	Ángulo $2\theta$ (°)	Tamaño de grano (nm)
AG	33.98	6.2
180°C	34.22	9.84
200°C	34.27	10.73
220°C	34.30	10.8
240°C	34.42	12.61
260°C	34.44	12.91

La Figura 19 presenta los difractogramas de las muestras de AZO depositadas sobre sílica fundida, antes y después de los tratamientos térmicos. En todos los casos se puede observar el pico característico de AZO (0 0 2). Este se encuentra ligeramente desplazado a la izquierda ( $33.98^\circ$ ) respecto al PDF ( $34.05^\circ$ ) en la muestra AG. Este desplazamiento sugiere la presencia del efecto de tensiones residuales que se encuentran en la película producto de la deposición. Pues se debe tomar en cuenta que el estado del PDF es no tensionado [77]. Luego del primer tratamiento térmico a  $180^\circ\text{C}$  los picos tienden a desplazarse hacia la derecha, debido a la compresión residual inducida por el previo calentamiento y posterior enfriamiento de las muestras [78].

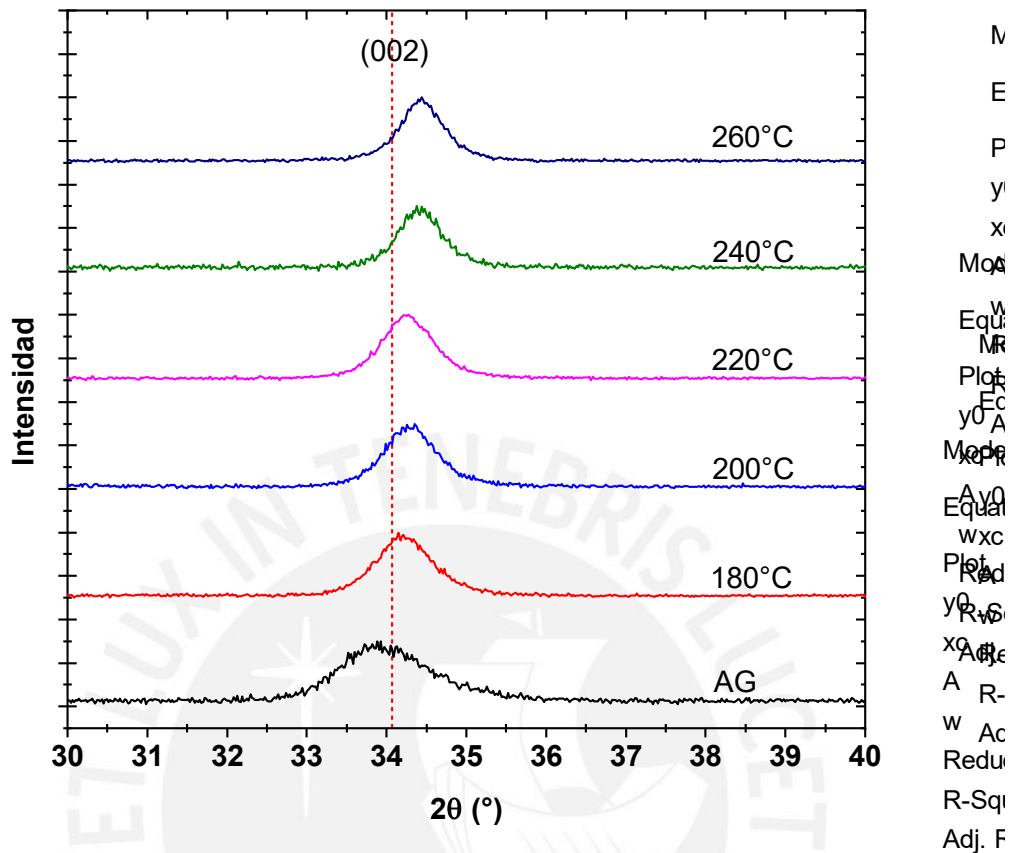


Figura 19. Difractogramas de la película delgada de AZO depositada sobre sílica fundida y sometida a diferentes temperaturas de recocido. Posición del plano (0 0 2) del PDF mostrado con línea punteada roja. AG denota as grown o muestra sin ningún tratamiento.

La compresión que se visualiza en la Figura 19 es debido al proceso de enfriamiento del tubo de cuarzo en aire quieto de 15 minutos luego del recocido de una hora. Pues la película delgada de AZO está depositada sobre un sustrato de sílica fundida entre los cuales existe una diferencia en sus coeficientes de dilatación o expansión térmica (CET). El  $CET_{ZnO}$  es de  $6.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  mientras que el de la sílica fundida es de  $5.6 \times 10^{-6} K^{-1}$  [79], es decir el ZnO tiene un mejor CET. Como la película delgada muestra un mejor CET se deforma más al calentar y enfriar la muestra que el sustrato de sílica fundida. Esto genera tensiones residuales debido a las magnitudes de las deformaciones de ambos materiales [80]. Entonces en la Figura 20 se ha esquematizado la compresión residual de la película en el eje z medida por el ensayo de DRX, mientras que se ocasiona una expansión en los ejes x e y por las deformaciones. Además, se observa el comportamiento opuesto en el sustrato.

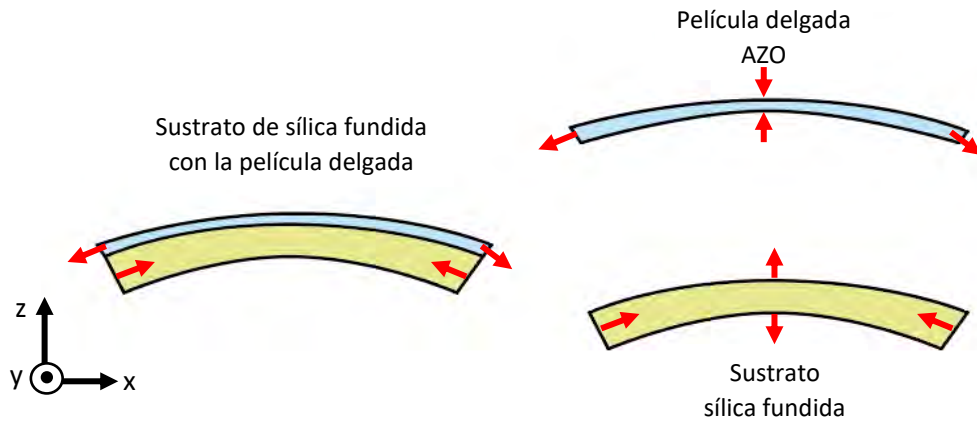


Figura 20. Esquema de la deformación y tensiones con las direcciones en flechas rojas, de la película delgada (color celeste) y el sustrato (color amarillo) debido a sus diferencias en sus coeficientes de expansión térmica.

La Figura 21 presenta la variación del ángulo del centro del pico (0 0 2) y la variación del tamaño de grano con la temperatura de tratamiento. En esta figura se pueden evidenciar los desplazamientos mencionados anteriormente con la tendencia ascendente de las curvas. Ambos parámetros crecen con la temperatura del tratamiento térmico. En el primer caso, se observa el cambio en el estado de tensiones, de tracción a compresión, fenómeno explicado en el párrafo anterior. Este gráfico se encuentra al costado del crecimiento de grano, pues se evidencia una correlación entre ambos. Es decir, el estado de compresión residual crece y el tamaño de grano también. Se sabe que dicho aumento en el tamaño de grano está asociado al mecanismo de crecimiento o maduración de Ostwald [81]. El cual explica que los cristales o partículas grandes siguen creciendo a expensas de las más pequeñas. Debido a que las partículas más grandes tienen mayor área superficial, por ende, más energía que las pequeñas [82]. Esto da lugar a una aparente mayor solubilidad para las más pequeñas y por lo tanto el grano de mayor tamaño lo absorbe.

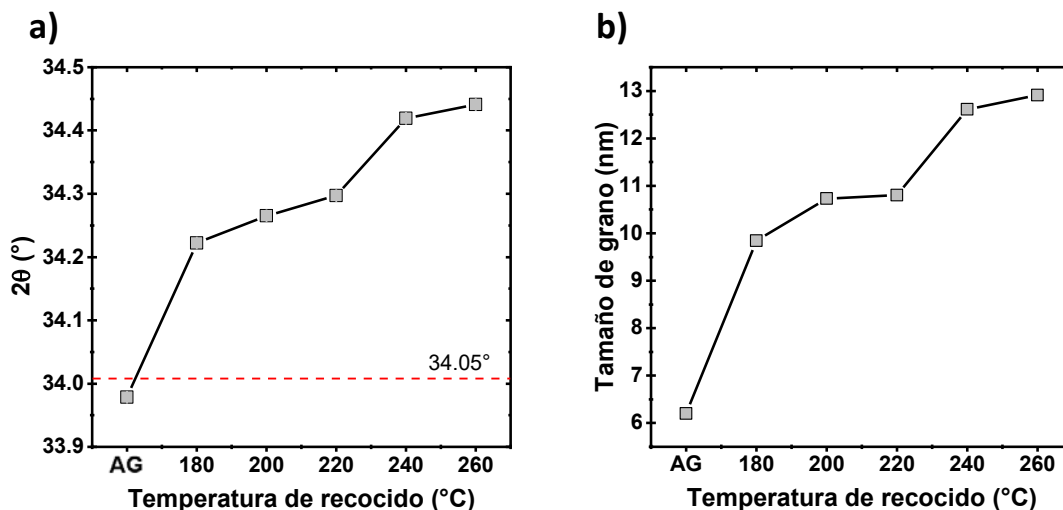


Figura 21. (a) Cambio en la posición del plano (0 0 2) con las temperaturas de recocido. (b) Tamaño de grano en función de la temperatura de recocido. En ambos casos el error estadístico es del tamaño del punto de la curva.

De acuerdo a Dejam et al [83] las mejores características del tamaño de grano y transmitancia de la película de AZO se producen con un recocido de 500 °C. Con dicho tratamiento térmico el tamaño de grano crece desde 25.17 hasta 36.87 nm, el ángulo del pico de la dirección (0 0 2) de 34.46° es el más cercano al 34.05° del PDF. La película estudiada por Dejam fue depositada sobre sustratos de cuarzo sin enfriamiento de sustrato y el recocido en un ambiente de Argón por una hora con enfriamiento de aire quieto. Con estos resultados citados, se puede inferir que al subir la temperatura de recocido con las mismas condiciones se logra una mejora en las propiedades de la película de AZO. Por esta razón, en este trabajo las muestras fueron sometidas a diferentes temperaturas de recocido, con la diferencia que no se pudo llegar a 500°C por la restricción de la temperatura de degradación de los polímeros. También con el fin de proteger los sustratos poliméricos la película fue depositada a bajas temperaturas (alrededor de 50°C). Posteriormente, los tratamientos térmicos se llevaron hasta temperaturas de 260°C por la restricción del sustrato polimérico y su deterioro. Se sabe que los tratamientos de recocido estimulan la migración de los límites de granos y causa fusión o coalescencia entre ellos [84]. El crecimiento de grano guarda una relación con el ancho de banda óptico. Además, según Dejam et al [83] el intervalo de ancho de banda en la película de un target de AZO es mayor que cuando se deposita con uno ZnO y el otro de Al, por eso en este trabajo se utilizó un target de AZO. Estas diferencias tienen un impacto en las propiedades ópticas y eléctricas de la película delgada.

#### 4.1.3. Microscopía electrónica y análisis elemental

Por medio de EDS se evalúa la composición elemental de las películas depositadas y la influencia de los sustratos flexibles cuando se someten a recocidos a tres diferentes temperaturas 180, 200 y 220°C. La Figura 22 presenta la concentración atómica de Al, Zn y O versus las distintas flexibilidades de los sustratos en escala Shore A y D (ver Tabla 3). Cabe resaltar que se muestran los recocidos hasta 220°C pues la temperatura de degradación de los sustratos más flexibles está alrededor de ese punto. Lo cual se evidenció cuando dichas muestras se quebraron al colocarlas en el horno a 240°C.

Se puede observar en esta figura que la mayoría de las muestras con tratamiento de 180°C mantienen concentraciones constantes respecto a la muestra de referencia, pues a esta temperatura el polímero aún no inicia su degradación inducida térmicamente. En cambio, los tratamientos térmicos por encima de 200°C ocasionan alteraciones en la película depositada. En especial, sobre los materiales flexibles debido a la degradación del Agilus 30 Clear, el componente flexible. Ya que, al descomponerse se rompen los enlaces de carbono-oxígeno, difundiendo el oxígeno y probablemente aumentando la oportunidad de que este ocupe las vacancias en la película y produzca daños en la misma. Esto último induce probablemente un aumento de la movilidad de portadores de carga y/o formación de defectos cargados y neutros. Ambas posibilidades contribuyen a mejorar la conductividad eléctrica. Este análisis se desarrollará con las mediciones de las resistividades por la técnica de VDP.

Por dichos motivos, se observa que después de un recocido a 200°C algunos cambios en la composición del oxígeno, de alrededor de 55% en las muestras flexibles. Esto es debido a que el componente flexible del material se degrada a menor temperatura. Por el contrario, los polímeros más rígidos desde el Shore A85 presentan un menor incremento en la concentración de oxígeno pues el Vero se comienza a degradar a 290°C. Finalmente, en las muestras con tratamiento de 220°C es notorio el cambio de la concentración de oxígeno elevándose hasta 76% en las muestras más flexibles, mientras que en las muestras más rígidas se mantienen los valores alrededor de 50%. Específicamente los cambios en la concentración de oxígeno se pueden evidenciar en la Figura 23, donde solo se ha aislado la variación del oxígeno en las muestras para un mejor análisis.



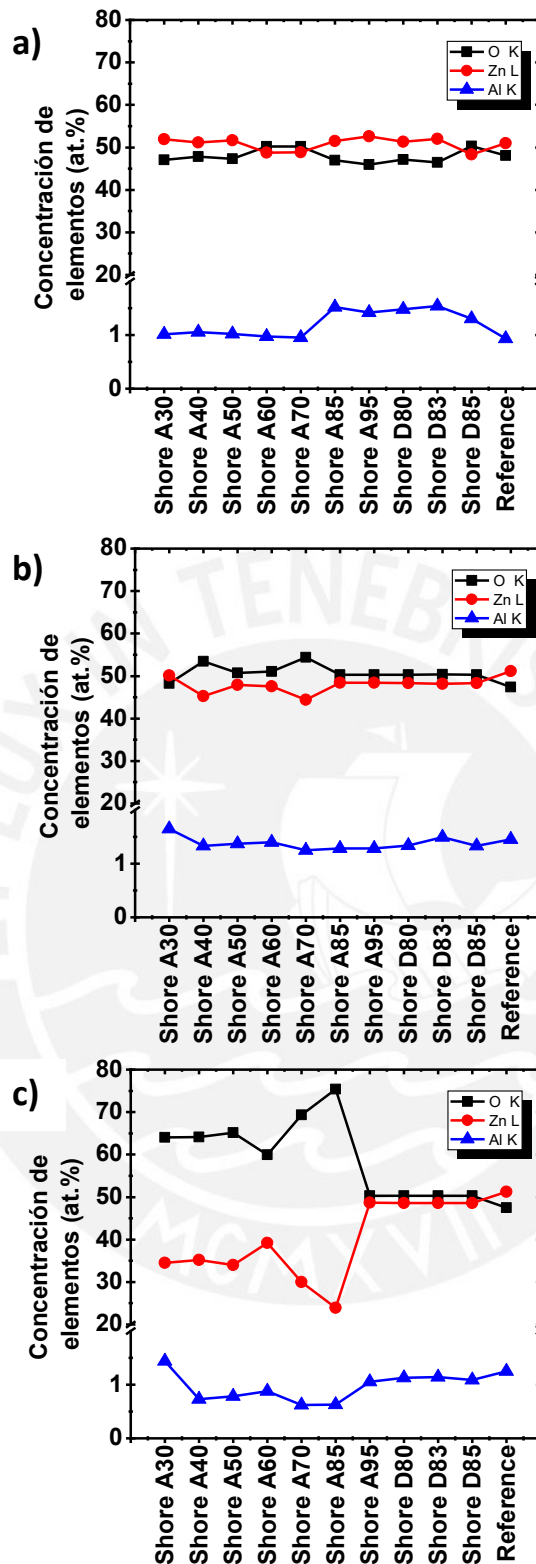


Figura 22. Composición elemental de las muestras versus la flexibilidad del sustrato para distintas temperaturas de recocido de (a)180, (b)200 y (c)220°C. El eje de la flexibilidad comienza a la izquierda con el Shore A30, el material más flexible, aumentando gradualmente la proporción del Shore D85,el más rígido, es decir la flexibilidad disminuye hacia la derecha.

De acuerdo con los resultados anteriores, la composición de las películas se mantiene casi constante para las distintas flexibilidades hasta los 180°C de tratamiento térmico en comparación con la muestra de referencia. Mientras que para temperaturas mayores se observan variaciones en la concentración de oxígeno que afectarían las propiedades de la película delgada. Adicionalmente las muestras rígidas son las más estables y con composición más cercana a la de referencia.

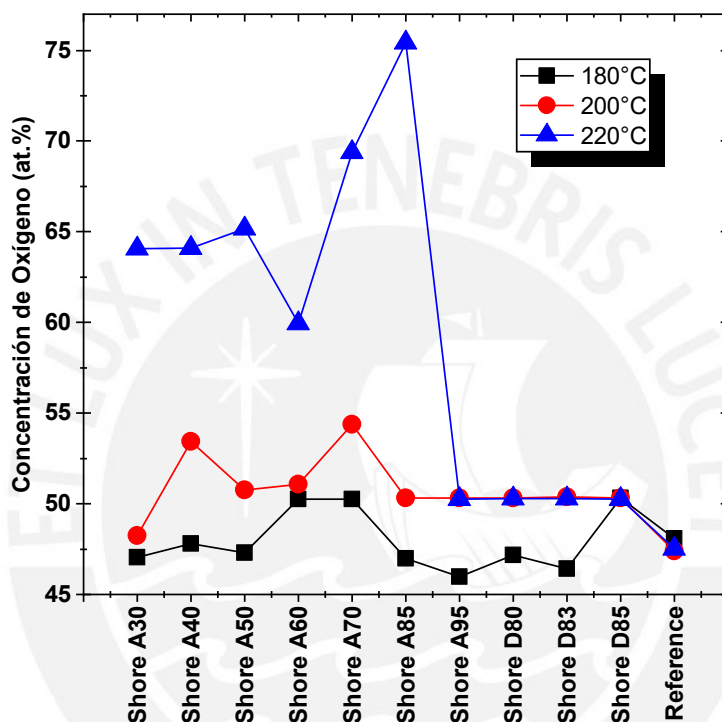


Figura 23. Variación de la concentración de oxígeno versus la flexibilidad de las muestras previo calentamiento a 180°C, 200°C y 220°C.

Además, se tomaron micrografías SEM de los composites para las diferentes temperaturas de recocido con la finalidad de observar la morfología. La Figura 24 contiene imágenes de la superficie de las muestras para diferentes flexibilidades del sustrato: Shore A30 (el material más flexible), Shore A95 (flexibilidad media), Shore D83 (baja flexibilidad) con un recocido de 200°C. Aquí es posible observar los productos de la degradación de los sustratos en los daños de la película. Estas imperfecciones tienen un impacto severo sobre las propiedades eléctricas de la película de AZO. Esto último será revisado en la siguiente sección. En la Figura 24a se observa una grieta ancha de la película de AZO sobre el sustrato más flexible, esto se debe a la diferencia del CET de los dos materiales. El CET del sustrato es alrededor de  $70 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  mientras que el

de la película  $6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , entonces el sustrato se deforma con mayor rapidez. La película no llega a soportar la deformación del sustrato y se rompe. En la Figura 24b se observan deformaciones redondeadas, esto probablemente se ocasiona por la mayor composición de material rígido. En el termograma de dicho material se muestra que absorbe humedad del ambiente. Esta cantidad de agua se evapora al realizar los tratamientos térmicos ocasionando burbujas dañando el sustrato y la película delgada. Además, cuenta aún con material flexible el cual podría estar emanando gases por su degradación aumentando el tamaño de esas deformaciones redondeadas. Finalmente, en la Figura 24c se tiene una combinación de ambos, fisuras y burbujas, pero en menor magnitud ya que en su composición predomina el material rígido con un CET menor (alrededor de  $45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

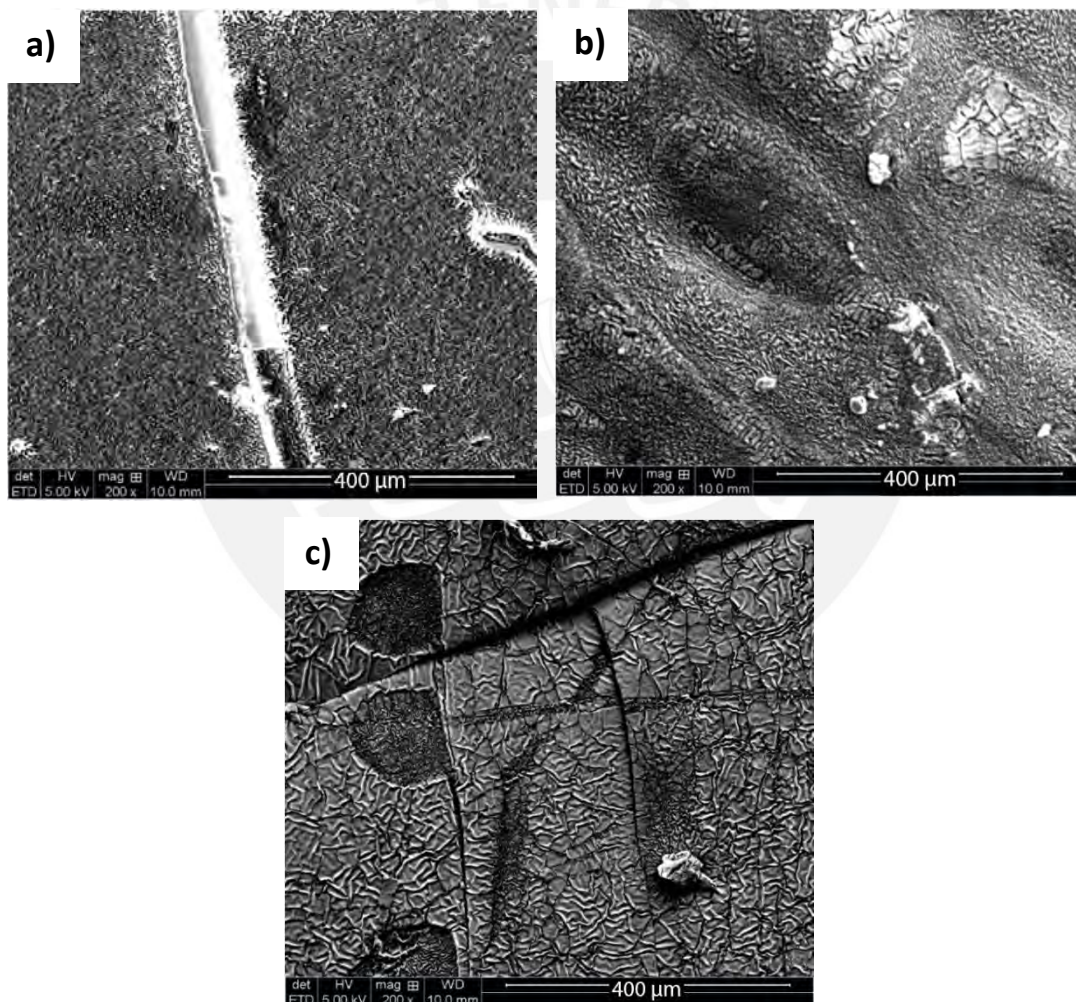


Figura 24. Micrografía SEM con recocido de 220°C a tres diferentes muestras. (a) Shore A30, donde se nota una grieta ancha en la película de color blanco. (b) Shore A95, se observan deformaciones como altos y bajos relieves. (c) Shore D83, fisuras delgadas y desprendimientos en la película de forma redonda.

## 4.2. Resistividad eléctrica

Se realizaron mediciones con la técnica de VDP de todas las muestras. En las muestras AG no se pudieron obtener valores con el equipo utilizado, puesto que la resistividad eléctrica es muy alta. Con esto se deduce que la conductividad en dicho estado es muy baja. Esto se puede deber a que los granos son muy pequeños o hay muchos límites de grano o que la estructura aún no es lo suficientemente cristalina. Típicamente para mejorar las propiedades eléctricas, las películas son sometidas a tratamientos térmicos. Estos tratamientos pueden ser realizados en distintas atmósferas como argón, oxígeno o aire [41] [76]. Como también se puede controlar el vacío dentro del horno con la finalidad de tener diferentes porcentajes de oxígeno en las películas delgadas [23]. Por lo tanto, se analizan dichos cambios utilizando diferentes gases en la cámara, variando la temperatura y el tiempo de exposición. Según Tohsophon et al [85] la resistividad del AZO disminuye desde los 150°C en recocido al vacío. Por esta razón los primeros ensayos que se realizaron en el marco de esta investigación (muestras A) fueron tratadas térmicamente a 180°C en aire quieto sin medir o controlar la concentración de oxígeno. No obstante, la conductividad resultó ser muy baja y no se pudo medir con la instrumentación disponible sobre los sustratos poliméricos, a pesar que el sustrato de sílica fundida sí. Posteriormente, se aumentó la temperatura a 200°C en aire, con lo cual se obtuvo conductividad pero solo en las crestas del material (Figura 25), con lo cual se dedujo que el compuesto sí podría tener propiedades eléctricas interesantes si se mejoraban las condiciones del tratamiento térmico.

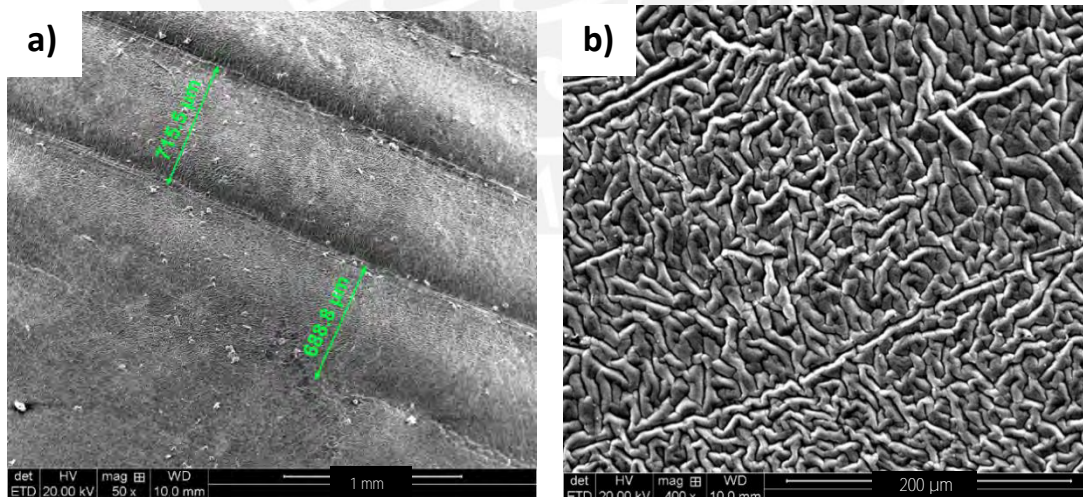


Figura 25. Muestras Shore A30 con recubrimiento de la película de AZO antes del tratamiento térmico a diferentes escalas. (a) 1mm se presenta la medida de las crestas en la superficie, separadas por los valles. (b) a 200μm.



Según Chen et al [41] se tiene una mejora de la resistividad con recocido en una cámara con argón por 2 horas. La diferencia entre el calentamiento en aire y en argón yace en cómo influye esto a la estructura del AZO e impacta sobre su conductividad eléctrica. En ambos tratamientos se tiene el crecimiento de grano, con la diferencia en la concentración de portadores de carga y movilidad. En el caso de tratamientos térmicos con un ambiente de aire, el oxígeno en él se difunde sobre el semiconductor y ocupa las vacancias cargadas disminuyendo la densidad de carga. En cambio, cuando se tiene el recocido en argón no hay disminución en la concentración de portadores de carga. Por el contrario, mejora la movilidad por la influencia del crecimiento de grano. Por tal motivo en este trabajo los tratamientos térmicos se realizan en argón. Con estos recocidos el material mejora su conductividad eléctrica considerablemente como se muestra en la Figura 26. En donde se observan las curvas de resistividad versus la temperatura de recocido de cada una de las muestras con diferentes flexibilidades. Los valores de resistividad eléctrica de la película delgada de AZO de referencia sobre sílica fundida, son presentados en cada gráfica con el propósito de comparar los comportamientos y evaluar el efecto del sustrato y tratamientos en las propiedades eléctricas del material. En particular, la muestra de referencia exhibe una disminución en la resistividad con el incremento de la temperatura de recocido en una atmósfera de argón. Usualmente la resistividad de este material bajo tratamientos térmicos similares puede alcanzar un mínimo después de un tratamiento térmico alrededor de los 500°C [83].

Chen et al [41] obtienen una resistividad eléctrica AG de  $6.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  con una temperatura de deposición de 240°C sobre sustratos vítreos. Este valor cambia a  $4.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  después de un tratamiento térmico a 400°C de 2 horas en cámara con argón. En este trabajo la menor resistividad se encuentra en la película del sustrato de referencia de  $2,47 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  a 260°C y se observa una tendencia a seguir mejorando con el aumento de la temperatura de recocido. Mientras que, en los polímeros flexibles el mejor resultado es en el Shore A40 de  $1.54 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$  con un recocido de 220°C. Se puede observar que en las películas depositadas sobre los sustratos poliméricos de alta y media flexibilidad el pico menor se encuentra a 220°C. Esto coincide con el inicio de la degradación térmica del material flexible Agilus 30 Clear reportado en el termograma de la Figura 17. Así mismo, se puede observar una relación de dicho pico con la composición atómica de oxígeno que tiene la película. Esto último tiene un impacto severo sobre las propiedades eléctricas del material, como se verá más adelante.

Como se ha mencionado las muestras más flexibles al presentar menor temperatura de degradación se rompieron a partir de los 240°C, por lo que no se pudieron realizar

medidas adicionales. Entonces, solo se tiene la medida de resistividad para tres temperaturas de recocido. Por otro lado, en el caso de las películas depositadas sobre sustratos con flexibilidad baja se tienen valores para 5 temperaturas de recocido.

En la Figura 26 se observa que las películas sobre los sustratos más flexibles al principio son las más resistivas. Esto se debe muy probablemente a la rugosidad de su superficie, el material Shore A30 es más viscoso que el Shore D85 lo cual ocasiona que al imprimirse la superficie quede con una textura más pronunciada resultado del mismo proceso de inyección (ver Figura 25). Esto afecta directamente la resistencia eléctrica de la película delgada. Debido a que, al aumentar la rugosidad del sustrato incrementa el área superficial en donde se ha depositado la película. Además, esta rugosidad incrementa la posibilidad de grietas o fisuras en la película delgada como se observa en la Figura 25. Adicionalmente se observa que, las muestras de sustratos poliméricos de alta flexibilidad tienen una alta tendencia a disminuir la resistividad con los tratamientos térmicos. Debido a que el tamaño de grano de la película delgada crece con el tratamiento térmico. Este crecimiento mejora la movilidad y con esto la conductividad, ya que se tienen menos límites de grano y defectos en las fronteras [83]. También la resistividad eléctrica es afectada por la exposición del oxígeno liberado al degradarse el material polimérico del sustrato. Ya que, el oxígeno puede difundirse a la película e ingresar en las vacancias que existían podría aumentar la movilidad de los portadores de carga mejorando la conductividad. Las mediciones de movilidad y de densidad de portadores de carga se podría analizar cuantitativamente con un equipo de efecto Hall, lo cual no se ha realizado en el marco de esta investigación por no contar con el equipo.

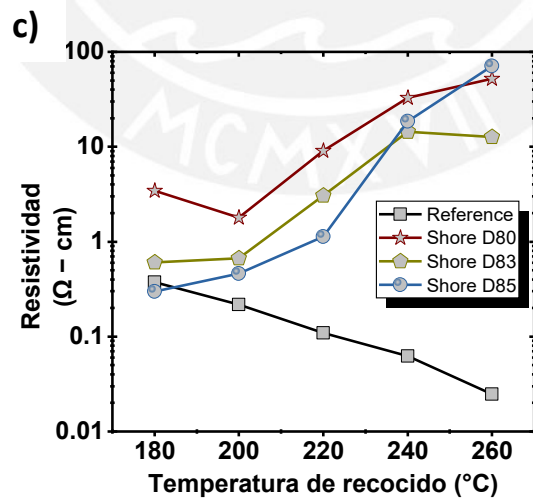
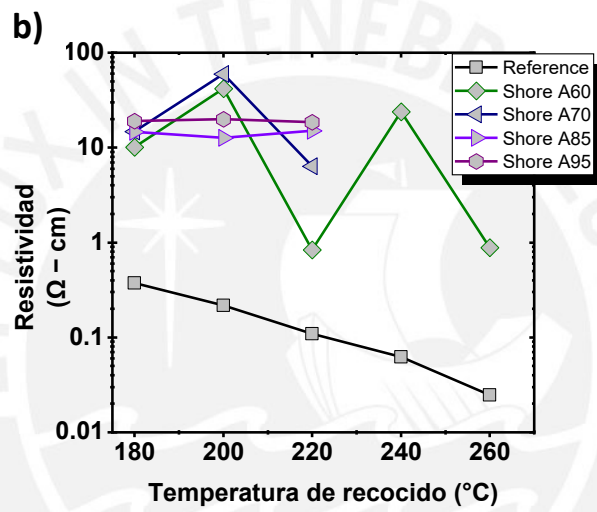
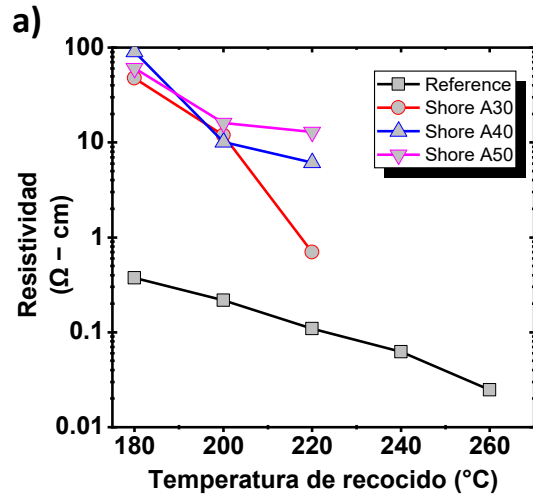


Figura 26. Resistividad versus Temperatura de recido de las diferentes muestras para sustratos con flexibilidad alta (a), media (b) y baja (c). Los valores de resistividad de la muestra de AZO depositada sobre sílica fundida son colocados en cada caso con fines de comparación.

En los sustratos de flexibilidad media se puede observar una tendencia de la resistividad con la temperatura de recocido parecida a la de la muestra de referencia. Mientras que en los de flexibilidad baja se tiene un comportamiento opuesto. De acuerdo con el análisis elemental de la Figura 22 la concentración de oxígeno no sufre una variación notoria. No obstante, las micrografías SEM revelan daños en la película delgada. Como ya se mencionó podrían ser ocasionados por dos razones, la primera es la humedad que almacena el material más rígido (Vero Clear – Shore D85) como se muestra en la Figura 18 del termograma de dicho material. Luego del tratamiento térmico el agua se libera dañando la película y por lo tanto aumentando su resistencia eléctrica. La segunda razón podría deberse a las tensiones residuales de la película y la adherencia de la misma con el sustrato al contar con diferentes CET. Como estos sustratos son más rígidos no se deforman acomodándose a las fuerzas de compresión como podría pasar con las muestras flexibles que pueden deformarse por la acción de dichas fuerzas. Por lo tanto, sufren desprendimientos en ciertas zonas. Además, cuando se sobrepasa la temperatura de degradación menor, se observan fisuras en la superficie (ver Figura 27) lo cual incrementa más la resistencia, pues estas imperfecciones impiden el paso de la corriente, por lo que la medida de la resistividad se vería afectada.

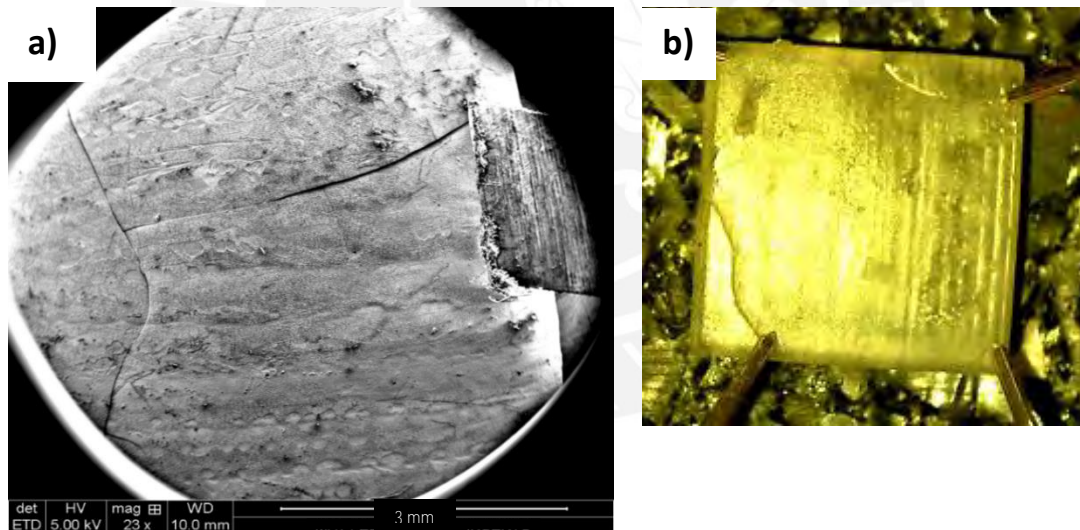


Figura 27. Muestras Shore D83 con tratamiento térmico de 260°C. (a) Imagen tomada con el SEM a escala de 3mm. (b) Imagen tomada con la cámara del equipo de VDP en donde se observan las fisuras a simple vista sin aumentos.

Con la finalidad de apreciar el impacto de la flexibilidad del sustrato en la resistividad eléctrica de la película delgada se grafica la resistividad eléctrica medida versus la flexibilidad para las distintas temperaturas de tratamiento térmico en la Figura 28. Solo



se incluyen las temperaturas de recocido antes de la ruptura de las muestras más flexibles, es decir a 180, 200 y 220°C. En dicha gráfica se nota una tendencia clara de la resistividad dependiente de la flexibilidad del sustrato a una temperatura de recocido de 180°C. En donde mientras menos flexible sea el sustrato se tiene una mayor conductividad. Como se ha mencionado anteriormente, la superficie del sustrato es más lisa para menores flexibilidades, induciendo que la película de AZO sea más homogénea. Esta tendencia de la disminución de la resistividad se puede observar también en 200 y 220°C, pero a partir del sustrato Shore D80, es decir en los menos flexibles. Antes de eso se tienen varios picos diferentes sin tendencia pues el sustrato se está descomponiendo y daña la película delgada, cambiando su composición y superficie afectando sus propiedades eléctricas.

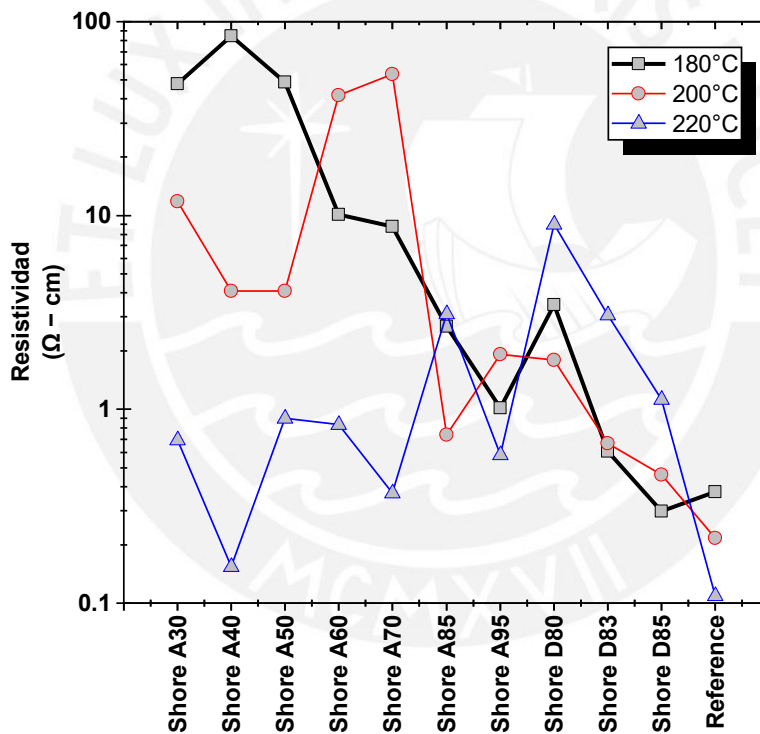


Figura 28. Resistividad vs Flexibilidad a las 3 temperaturas de recocido antes de la degradación. Se resalta la curva de 180°C pues es la temperatura recomendable para aplicaciones, por su tendencia a disminuir la resistividad respecto a la flexibilidad.

### 4.3. Propiedades ópticas

Se realizaron mediciones del espectro de transmitancia en el rango UV-Vis-NIR con la finalidad de obtener las propiedades ópticas de la muestra de referencia con sustrato de

sílica fundida. Los espectros de transmitancia fueron procesados por un método modificado de la envolvente optimizado para la determinación de la absorción fundamental [72]. A partir de este, se obtienen el espesor de la película, índice de refracción y coeficiente de absorción para cada temperatura de recocido. La Tabla 7 resume el cambio en el espesor de la película con las diferentes temperaturas de recocido. En donde se muestra que al principio (AG) se tiene una película de 172 nm y disminuye hasta 145 nm con un recocido a 180°C para luego aumentar hasta 166 nm a 260°C.

La película sufre una compresión con el primer tratamiento térmico. Esta puede ser debido a las tensiones residuales internas, pues el calentamiento es de 1 hora mientras que el enfriamiento ocurre aproximadamente en 20 minutos en aire estático [77]. Luego, la película se expande para temperaturas de recocido mayores. Según Gallis et al [59] esta expansión se debe a cambios locales asociados con la relajación estructural. El índice de refracción es un parámetro óptico que está relacionado con cambios locales y de densificación de la película. Con el calentamiento se observa un aumento en el volumen geométrico de la película. Al tener la misma cantidad de átomos internos, se tiene una disminución de la densidad de masa de la película. Por esta razón, la refracción también disminuye (ver Tabla 7) pues el choque de la luz con los átomos será menor al tener un mayor espacio geométrico. Este comportamiento se observa con mayor claridad en la Figura 29, donde la densidad de la película se calcula con la ecuación de Lorentz-Lorenz a partir del índice de refracción. Aquí se ha mantenido como constante la polarizabilidad de las moléculas ( $K$ ) pues depende del material.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \rho K \quad (8)$$

Donde:

$\rho$ : densidad de la película

$K$ : polarizabilidad de las moléculas de la película

$n$ : índice de refracción

Es importante resaltar que en los resultados del DRX se observó que la película se encuentra en un estado de compresión a medida que los tratamientos térmicos suben de temperatura. En un primer análisis podría pensarse que es un resultado contradictorio pues el espesor de la película se expande. No obstante, las tensiones residuales en la película se deben a la diferencia entre el coeficiente de expansión térmico del sustrato de sílica fundida y la película delgada. Dichas compresiones son

fuerzas externas, mientras que el cambio en el tamaño de grano ocasiona el crecimiento en el espesor de la película.

Tabla 7. Espesor de la película calculado por medio del espectro UVVISNIR

<b>Temperatura de recocido (°C)</b>	<b>Espesor de película (nm)</b>	<b>Densidad de la película / Polarizabilidad</b>	<b>Índice de refracción a 800nm (nm)</b>
<b>AG</b>	172.65	0.411	1.76
<b>180</b>	145.82	0.439	1.83
<b>200</b>	145.81	0.435	1.82
<b>220</b>	146.47	0.423	1.79
<b>240</b>	160.17	0.407	1.75
<b>260</b>	166.68	0.394	1.72

En la Figura 29 se tiene en el eje izquierdo la densidad calculada con el valor del índice de refracción a 800nm (de la Figura 30). En la misma gráfica se han colocado los valores del espesor obtenidos del ensayo UVVIS, con el fin de comparar el comportamiento de ambos parámetros, espesor y la densidad de la película con la variación de la temperatura de recocido. De acuerdo con Gallis et al el índice de refracción que se debe utilizar es el de a una longitud de onda 800nm [59]. Se espera que, a esta longitud de onda el índice de refracción no esté sujeto a cambios inducidos por los portadores de carga libres. Pues como se observa en la Figura 25 que a 800 nm o 1.55 eV el coeficiente de absorción no se ve tan afectado por la absorción de los portadores de cargas libres. Ya que al leer la gráfica del cambio del coeficiente de absorción con la energía de los fotones incidentes en el sustrato de sílica fundida de derecha a izquierda a 1.55 eV se tiene el comienzo de la región de Drude [60].

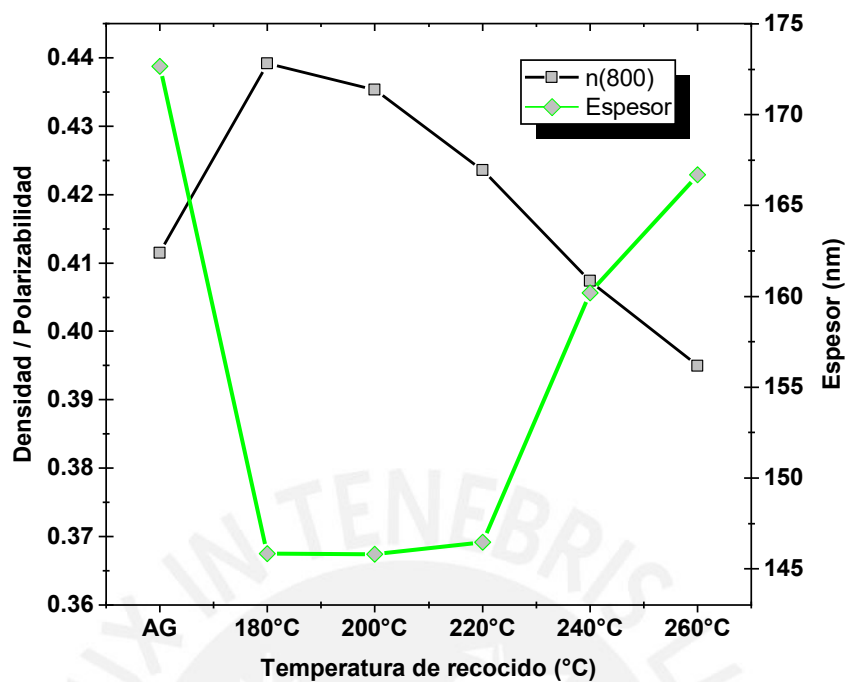


Figura 29. Variación de la densidad de la película con las diferentes temperaturas de recocido. La densidad hallada a 800nm de índice de refracción (línea negra) es inversamente proporcional al cambio del espesor de la película.

Se obtiene la tendencia esperada de las medidas experimentales del espesor y del índice de refracción. Las cuales se comportan según la ecuación de Lorentz-Lorenz. En donde el espesor es inversamente proporcional a la densidad de masa de la película, es decir cuando la densidad en la masa de la película aumenta, la densidad óptica también (índice de refracción) y esto ocurre cuando el espesor de la película disminuye.

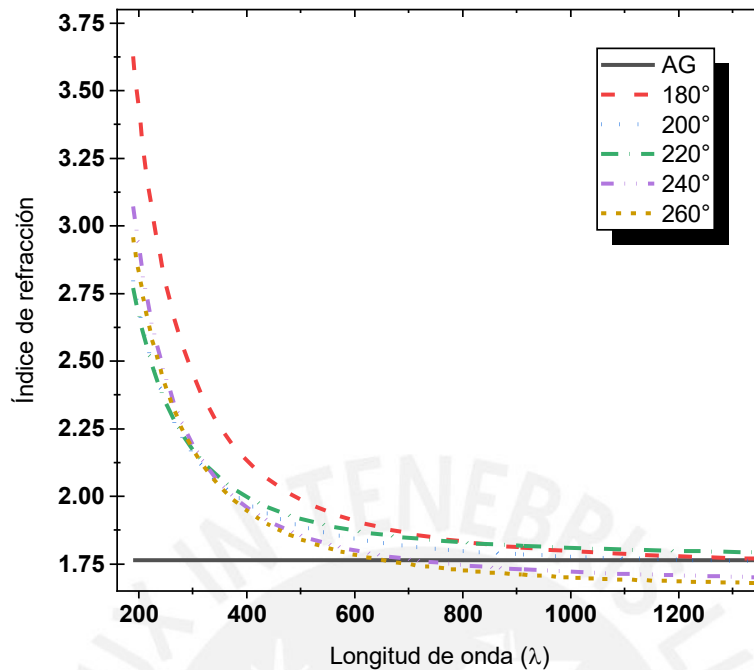


Figura 30. Índice de refracción de la película sobre el sustrato de sílica fundida con las diferentes temperaturas de recocido.

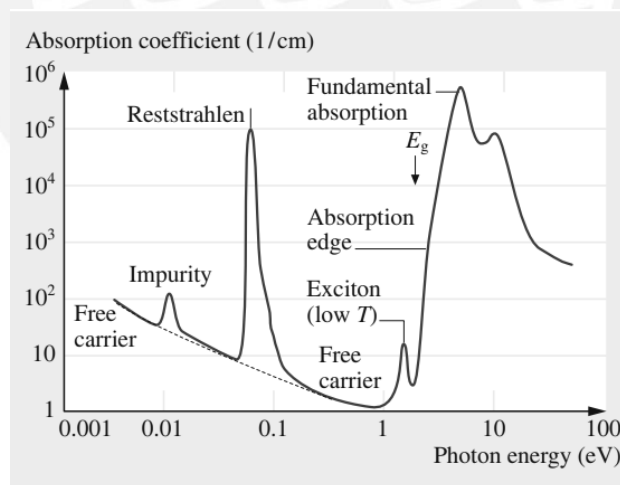


Figura 31. Esquema del comportamiento del coeficiente de absorción en función a la energía fotónica de un semiconductor. Extraído de: Mistrik et al [60].

En la Figura 30 se reporta que en la región de 600-1200 nm las muestras de 180°, 200° y 220°C se mantienen entre 1.75 - 1.85. Mientras que las de 240° y 260°C bajan con mayor pendiente. Por otro lado, en la Figura 32 se observa la mejora en la transmitancia de la película delgada de AZO con el aumento de la temperatura de recocido.

Demostrando la alta transmitancia del AZO en el rango de luz visible. Con el mejor pico en la longitud de onda de 570 nm y con un recocido de 260°C se nota un 92.9% de transmitancia mientras que el sustrato tiene 93.2 %. Se sabe por la literatura [83][41] que el AZO muestra mejor transmitancia con un recocido de 500°C por 2 horas en cámara de Argón llegando alrededor del 90%, por lo tanto se han obtenido buenos resultados de la película de AZO.

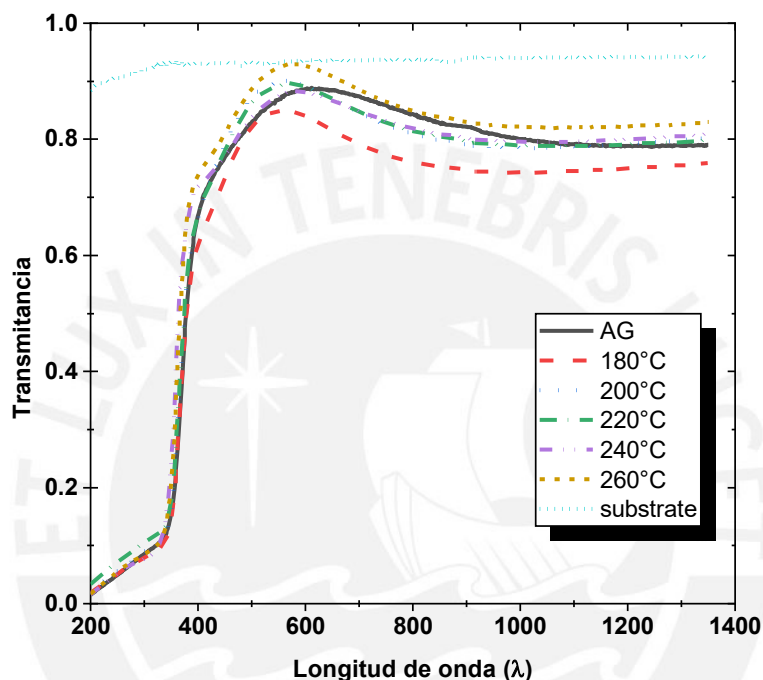


Figura 32. Transmitancia de la película de AZO sobre el sustrato de sílica fundida con las diferentes temperaturas de recocido. Además, el sustrato mostrado de línea punteada turquesa.

Además, en la Figura 33 se muestra el cambio en la transmitancia total, calculado con la ec. (6). Es decir, el área bajo cada curva de transmitancia dividido entre el intervalo de longitud de onda  $\Delta\lambda$  en este caso las curvas están acotadas entre 200 y 1350 nm. Se observa que la mejor transmitancia total se obtiene con el recocido de 260°C y es de 72%, lo cual puede mejorar con mayor temperatura según Chen [41], Lin [76] y Kim [40] como ya ha sido mencionado.

Este análisis se ha realizado sobre la muestra de sílica fundida para estudiar directamente la película delgada, sin las deformaciones o grietas que puede traer el depositar sobre el sustrato polimérico. Se estima que la película sobre el sustrato

polimérico se debe comportar de forma similar hasta antes de su degradación. Ya que, al sobrepasar la temperatura de degradación se tiene difusión de Oxígeno y daños sobre la película. No obstante, el sustrato polimérico al tener una morfología de valles y crestas, como ya ha sido mostrado, ocasiona cambios en las propiedades en conjunto.

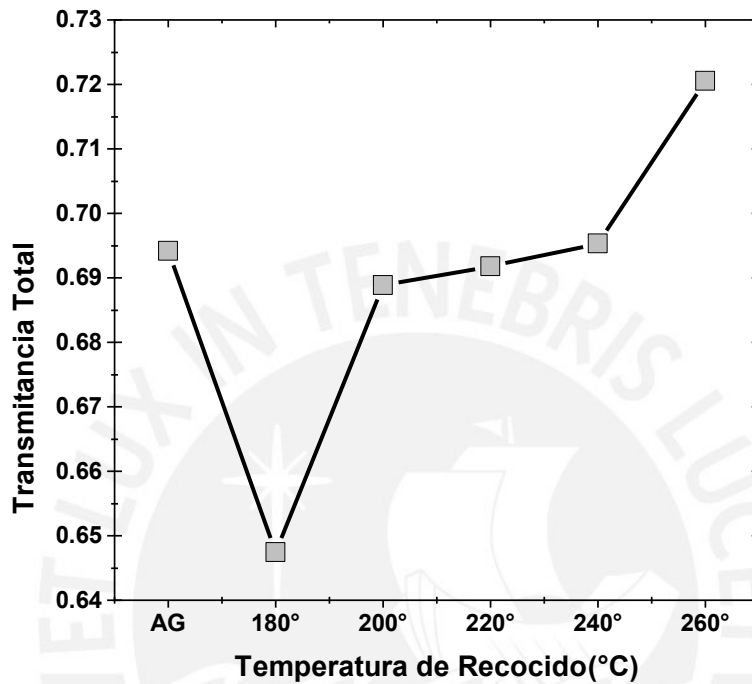


Figura 33. Transmitancia total de la película delgada de la muestra de referencia de sílica fundida con las diferentes temperaturas de recocido. Se observa la tendencia a mejorar con respecto a la temperatura de recocido.

Según Chen et al [41] el ancho de banda óptico aumenta con la temperatura del recocido, en concordancia con el corrimiento de Burstein-Moss. El ancho de banda óptico es la cantidad mínima de energía para que los electrones absorban luz. En este tipo de semiconductores degenerados tipo  $n$  el nivel de Energía de Fermi ( $E_f$ ) está dentro de la banda de conducción. Por lo tanto, esta energía mínima es la separación de las bandas  $E_g$  más el corrimiento de Burstein-Moss  $\Delta E$ , de acuerdo con el diagrama de la Figura 6. En la Figura 34 se observa cómo se halla el ancho de banda a partir del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) del material por medio del modelo de absorción fundamental para materiales directos. El ancho de banda sería el valor del cruce del ajuste lineal de la gráfica con el eje de energía.

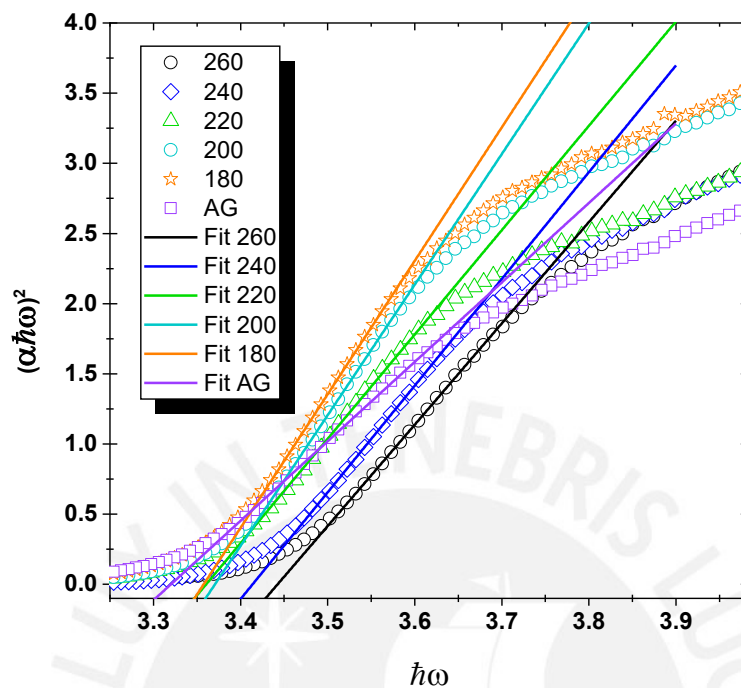


Figura 34. Coeficiente de absorción en la escala  $(\alpha\hbar\omega)^2$ . El cruce del ajuste lineal con el eje de energía determina el ancho de banda a cada temperatura de recocido.

La Figura 35 muestra los valores del ancho de banda junto con los del tamaño de grano y resistividad térmica, versus la temperatura de recocido. Aquí se puede confirmar el comportamiento descrito por Chen et al [41], ya que la resistividad eléctrica disminuye debido al incremento de la densidad de carga y/o la movilidad eléctrica. El crecimiento del tamaño de grano se puede asociar con una mejora de la movilidad. Mientras que el corrimiento del ancho de banda se puede asociar con el incremento de la densidad de carga [86]. Hasta este punto, la aparente relación directa entre el ancho de banda y el tamaño de grano del cristal no puede ser explicada. Típicamente se espera el comportamiento opuesto debido al confinamiento cuántico [87]. Probablemente el confinamiento observado sea debido al efecto conjunto del incremento del ancho por el corrimiento de Burstein-Moss y a la reducción del mismo debido al incremento del tamaño de grano. Adicionalmente, en este trabajo, la presencia de estados localizados inducidos por las fronteras de grano o desorden estructural en el material no han sido considerados en el cálculo del ancho de banda a través de la absorción fundamental. Estos pueden tener un impacto en la forma de la curva del crecimiento del ancho de



banda óptico con el tratamiento térmico [88]. De cualquier forma, estos parámetros fueron obtenidos de distintas medidas, y señalan el incremento de la conductividad eléctrica y el ancho de banda óptico, relacionados a través del corrimiento de Burstein–Moss. Adicionalmente, la conductividad eléctrica puede mejorar aún más por el incremento de la movilidad, afectada por el tamaño de grano.

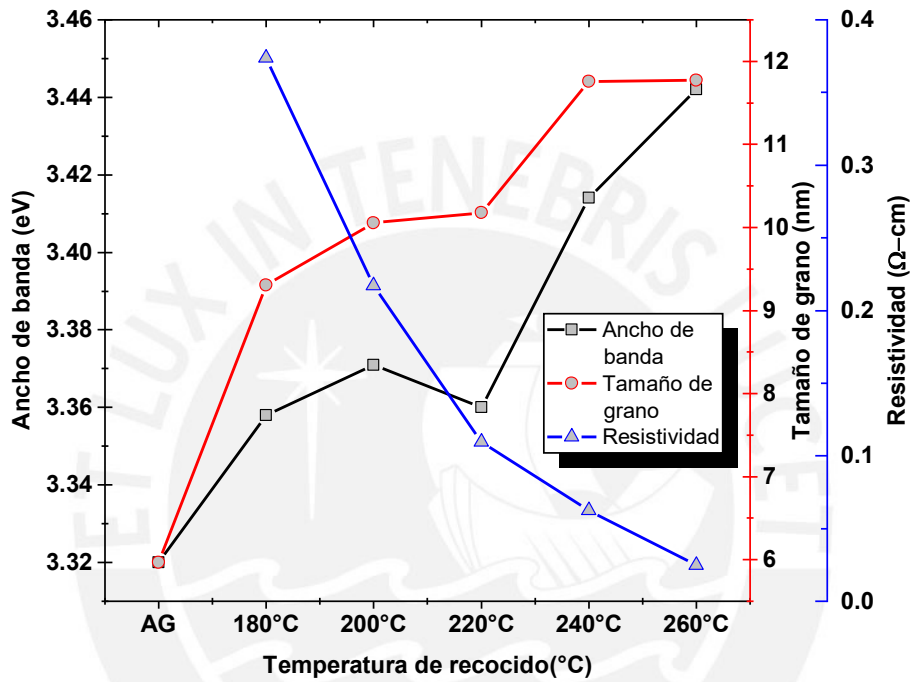


Figura 35. Ancho de banda(a). tamaño de grano (b), resistividad eléctrica(c) versus la temperatura de tratamiento térmico. Las barras de error resultado de los cálculos son del tamaño de los puntos.

## 5. Conclusiones

Este trabajo de tesis está enfocado en la determinación de las propiedades eléctricas del AZO sobre sustratos poliméricos y su capacidad de mantener cierta conductividad para aplicaciones en biosensores o sensores de gas. Para el análisis se han realizado diferentes ensayos: estructurales (DRX, DSC-TGA, EDS), eléctricos como el VDP y ópticos como la espectrometría UV-Vis-NIR. Con esto se ha analizado la capacidad de obtener películas delgadas de AZO conductoras sobre sustratos impresos en 3D con diferentes flexibilidades. La película delgada de AZO ha presentado conductividad medible (por debajo de  $100 \Omega\text{cm}$ ) en todos los sustratos poliméricos con un tratamiento térmico de  $180^\circ\text{C}$  en argón por una hora. Siendo estos los parámetros óptimos para tener sensores flexibles. Además, se ha podido evidenciar una correlación entre la flexibilidad del sustrato y la resistividad de la película. Es decir, la película se vuelve más resistiva cuanto más flexible sea el sustrato debido a la morfología de la impresión 3D. La razón detrás del efecto de la temperatura de recocido radica en la degradación del sustrato y el daño que esta produce sobre la película delgada.

Se comprobó que para lograr mejor conducción en la película de AZO es mejor utilizar una cámara de argón sobre una de aire. Pues en los tratamientos térmicos preliminares con cámara de aire el equipo de medición del laboratorio no pudo registrar valores de resistividad por ser muy altos y estar fuera del rango de medición. Mientras que cuando se cambió el ambiente a argón sí se obtuvieron medidas. Esto se debe a que el tratamiento térmico en una atmósfera de argón impide la difusión de oxígeno ambiental en el material e induce el crecimiento de los granos que mejoran la movilidad de los portadores de carga. Para que esto ocurra se debe utilizar temperatura de recocido de  $180^\circ\text{C}$ , debido que al aumentarla el polímero se degrada o se quiebra y esto altera las propiedades del AZO. Es importante señalar que las películas de AZO depositadas sobre los sustratos menos flexibles (Shore D80, D83 y D85) mantienen sus propiedades a mayores temperaturas de recocido, acercándose a valores de resistividad como el del AZO sobre sustrato de sílica fundida.

La mínima resistividad eléctrica de la película AZO obtenida sobre un sustrato Shore A30 (el más flexible) a 180°C es de 47.6  $\Omega$  cm, mientras que en el sustrato menos flexible Shore D95 es de  $2.98 \times 10^{-1} \Omega$ cm el cual es comparable al de la referencia  $3.76 \times 10^{-1} \Omega$ cm. Con esto se observa claramente la interacción entre la flexibilidad y la resistividad de la película AZO. Esto es debido a una mayor rugosidad en la superficie de la impresión 3D con el Agilus 30 Clear, el cual al ser más flexible es más viscoso. Dicha viscosidad deja el rastro de la forma de la deposición de la materia prima al fabricarse aumentando el área superficial. Además, la interacción entre la flexibilidad y la resistividad depende fuertemente de la temperatura de recocido por la temperatura de degradación del material flexible. Dicha degradación daña la película delgada aumentando su resistencia eléctrica.

Por otro lado, las propiedades ópticas de la película delgada fueron evaluadas usando un sustrato de sílica fundida. Se obtiene como un máximo de transmitancia total de luz un 76% con una temperatura de recocido de 260°C y un ancho de banda óptico de 3.44 eV. Además, se observa una fuerte dependencia de las propiedades ópticas con la temperatura de recocido. Siendo tanto el ancho de banda como la transmitancia directamente proporcionales con la temperatura de recocido.

Se desprende del análisis mostrado en esta tesis que sí se puede obtener la película delgada de AZO conductiva y transparente sobre sustratos flexibles poliméricos impresos en 3D. Realizando la deposición en frío para no dañar el polímero y luego sometiendo la muestra a un tratamiento térmico de 180°C en una cámara de argón por una hora. Esto indica la viabilidad de utilizar estos materiales en aplicaciones que requieran electrónica flexible tales como sensores, actuadores, celdas solares, entre otros. Abriendo las posibilidades de diseñar diferentes estructuras o geometrías impresas en 3D con diferentes rangos de flexibilidades. En particular, el hecho de que el material mantenga una conductividad eléctrica para ser usado como contacto sobre un sustrato flexible abre potenciales aplicaciones en biosensores portables [17][16] [69] que pueden estar en contacto con la piel. Finalmente, para conocer el efecto de la variación de la movilidad eléctrica y de la densidad carga en la conductividad eléctrica, son necesarias medidas del Efecto Hall. Aquí estos parámetros fueron evaluados indirectamente a través de la medida del tamaño de grano y del corrimiento del ancho de banda asociado al de Burstein-Moss.

## 6. Referencias

- [1] SusChem Materials Working Group, "Polymer Composites Circularity," 2018. [Online]. Available: [http://www.suschem.org/files/library/Suschem\\_composites\\_circularity\\_final\\_preview.pdf](http://www.suschem.org/files/library/Suschem_composites_circularity_final_preview.pdf). [Accessed: 20-May-2019].
- [2] G. V. Research, "Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites Market Analysis By Fiber Type (Glass, Carbon, Basalt, Aramid), By Application (Automotive, Construction, Electronic, Defense), By Region, And Segment Forecasts, 2018 - 2025," California, USA, 2017.
- [3] M. F. Ashby *et al.*, "Technology of the 1990s: advanced materials and predictive design," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 322, no. 1567, pp. 393–407, 1987.
- [4] G. V. Research, "Photovoltaic (PV) Materials Market Analysis By Materials (Polycrystalline Silicon, Monocrystalline Silicon, CIGS), By Product, By Application, By Region, And Segment Forecast, 2018 - 2025," 2018.
- [5] G. V. Research, "Photoelectric Sensors Market Analysis Report By Technology (Diffused, Retro-Reflective, Thru-Beam), By End Use (Automotive, Military & Aerospace, Electronics & Semiconductor, Packaging), And Segment Forecasts, 2018 - 2025," 2018.
- [6] D. H. Kim, M. R. Park, H. J. Lee, and G. H. Lee, "Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, 2006.
- [7] A. N. Tiwari, A. Romeo, D. Baetzner, and H. Zogg, "SI Flexible CdTe solar cells on polymer films," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 2001.
- [8] M. Ates, "A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers," *Materials Science and Engineering C*. 2013.
- [9] P. Lochmatter, G. Kovacs, P. Ermanni, and E. Mazza, "SI Development of a

- shell-like electro active polymer (EAP) actuator," *EMPA Act.*, 2007.
- [10] P. Barber *et al.*, "Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage," *Materials (Basel)*., 2009.
- [11] P. Parandoush and D. Lin, "A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites," *Composite Structures*. 2017.
- [12] K. Il Park *et al.*, "Piezoelectric BaTiO<sub>3</sub> thin film nanogenerator on plastic substrates," *Nano Lett.*, 2010.
- [13] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications," *Vacuum*. 2000.
- [14] R. Yoo, A. T. Güntner, Y. Park, H. J. Rim, H. S. Lee, and W. Lee, "Sensing of acetone by Al-doped ZnO," *Sensors Actuators, B Chem.*, 2019.
- [15] R. A. Afre, N. Sharma, M. Sharon, and M. Sharon, "Transparent conducting oxide films for various applications: A review," *Reviews on Advanced Materials Science*. 2018.
- [16] S. M. Chou, L. G. Teoh, W. H. Lai, Y. H. Su, and M. H. Hon, "ZnO:Al thin film gas sensor for detection of ethanol vapor," *Sensors*, vol. 6, no. 10, pp. 1420–1427, 2006.
- [17] S. G. L. and G. N. R Dhahri, M Hjiri, L El Mir, A Bonavita, D Iannazzo, M Latino, N Donato, "Gas sensing properties of Al-doped ZnO for UV-activated CO detection," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. Volume 49, no. Number 13, 2016.
- [18] Statista, "Países líderes en la producción de zinc a nivel mundial 2019 Publicado por Lucía Fernández, 7 ago. 2020 La estadística muestra un ranking de los principales países productores de zinc a nivel mundial en el año 2019. En ese año, China fue el primer país pr," 2019. [Online]. Available: <https://es.statista.com/estadisticas/635364/paises-lideres-en-la-produccion-de-zinc-a-nivel-mundial/>.
- [19] Statista, "Global indium production 2014-2019 Published by M. Garside, Feb 19, 2020 In 2019, China was the world's largest refinery producer of the soft metal indium, having produced 300 metric tons. Global indium refinery production reached a total of 760 metric to," 2019. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/1060401/global-refinery-production-of-indium-by-country/>.

- [20] E. Alfonso, J. Olaya, and G. Cubillos, "Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications," *Cryst. - Sci. Technol.*, no. May 2016, 2012.
- [21] W. Beyer, J. Hüpkes, and H. Stiebig, "Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics," *Thin Solid Films*, 2007.
- [22] W. J. Sweet, C. J. Oldham, and G. N. Parsons, "Conductivity and touch-sensor application for atomic layer deposition ZnO and Al:ZnO on nylon nonwoven fiber mats," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 2015.
- [23] G. Fang, D. Li, and B. L. Yao, "Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering," *Vacuum*, 2002.
- [24] V. T. Tran, Y. Wei, H. Yang, Z. Zhan, and H. Du, "All-inkjet-printed flexible ZnO micro photodetector for a wearable UV monitoring device," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 9, 2017.
- [25] V. K. Samoei and A. H. Jayatissa, "Aluminum doped zinc oxide (AZO)-based pressure sensor," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 303, p. 111816, 2020.
- [26] S. L.-M. V. F. Cardoso, T. Marques-Almeida, T. Rodrigues-Marinho, G. Minas, L. Rebouta, "Layer-by-layer fabrication of highly transparent polymer based piezoelectric transducers," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 27, 2018.
- [27] C. K. Chua, S. M. Chou, and T. S. Wong, "A study of the state-of-the-art rapid prototyping technologies," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 14, no. 2, pp. 146–152, 1998.
- [28] J. Y. Lee, J. An, and C. K. Chua, "Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials," *Appl. Mater. Today*, vol. 7, pp. 120–133, 2017.
- [29] J. Hiller and H. Lipson, "Design and analysis of digital materials for physical 3D voxel printing," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 15, no. 2, pp. 137–149, 2009.
- [30] Stratasys, "Digital Materials Objet350."
- [31] Y. L. Tee, C. Peng, P. Pille, M. Leary, and P. Tran, "PolyJet 3D Printing of Composite Materials: Experimental and Modelling Approach," *Jom*, vol. 72, no. 3, pp. 1105–1117, 2020.
- [32] Z. ( C. ); FENG WANG, Z. ( C. ); LIKUN WANG, Z. ( C. ); OIANCHENG YANG, and Z. ( C. ) JIA LI, "Light - Curable Transparent Ink For 3d Ink - Jet Printing And Preparation Method Thereof," 2016.

- [33] Y. Chen *et al.*, "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire: Growth and characterization," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 7, pp. 3912–3918, Oct. 1998.
- [34] F. Maldonado and A. Stashans, "Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 5, pp. 784–787, 2010.
- [35] C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong, and M. B. Yu, "Zinc oxide nanodisks," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 17, pp. 3878–3880, 2004.
- [36] H. Karzel *et al.*, "Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 17, pp. 11425–11438, May 1996.
- [37] L. Gerward and J. S. Olsen, "The high-pressure phase of zincite.," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 2, no. Pt 5, pp. 233–235, Sep. 1995.
- [38] Kikuo Tominaga, Masahiro Kataoka, Haruhiko Manabe, Tetsuya Ueda, Ichiro Mori, "Transparent ZnO:Al films prepared by co-sputtering of ZnO:Al with either a Zn or an Al target," *Thin Solid Film.*, vol. 290–291, pp. 84–87, 1996.
- [39] A. K. P. S. Ghosh, A. Sarkar, S. Chaudhuri, "Grain boundary scattering in aluminium-doped ZnO films," *Thin Solid Films*, vol. 205, no. 1, pp. 64–68, 1991.
- [40] D. Y. M. Kun Ho Kim, Ki Cheol Park, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering," *Appl. Phys.*, vol. 81, no. 8, p. 7764, 1997.
- [41] X. Chen, W. Guan, G. Fang, and X. Z. Zhao, "Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, 2005.
- [42] J. S. J. Hargreaves, "Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts," *Catal. Struct. React.*, vol. 2, no. 1–4, pp. 33–37, Oct. 2016.
- [43] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939.
- [44] Y. I. and H. Saito, "Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire (1210)," *Appl. Phys.*, vol. 69, no. 2190, 1991.
- [45] N. Boonyopakorn, R. Rangkupan, and T. Osotchan, "Preparation of aluminum doped zinc oxide targets and RF magnetron sputter thin films with various

- aluminum doping concentrations,” *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 4, pp. 824–830, 2018.
- [46] S. J. J. M.D. McCluskey, “Defects in ZnO,” *Appl. Phys.*, vol. 106, no. 071101, 2009.
- [47] J. G. Lu *et al.*, “Carrier concentration dependence of band gap shift in n -type ZnO:Al films,” in *Journal of Applied Physics*, 2007.
- [48] S. R. Jian, Y. Y. Lin, and W. C. Ke, “Effects of thermal annealing on the structural, electrical and mechanical properties of Al-Doped ZnO thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering,” *Sci. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 7–13, 2013.
- [49] V. der Pauw, “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs,” *Philips Res. Reports*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 1958.
- [50] J. Kleiza and V. Kleiza, “On the applying of the Van Der pauw method to anisotropic media,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 119, no. 2, pp. 148–150, 2011.
- [51] L. A. Conde Mendoza, “Implementación de un sistema de medición de resistividad eléctrica en películas delgadas semiconductoras por el método de Van der Pauw,” Tesis de maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú, 2017.
- [52] E.F.Schubert, *Doping in III-V Semiconductors*. 1993.
- [53] H. L. y H. Ibach, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, Second. 1991.
- [54] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, “Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering,” *J. Appl. Phys.*, 1997.
- [55] C. Guillén and J. Herrero, “TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pp. 1–17, 2011.
- [56] E. F. Schubert, “Physical Foundations of Solid-State Devices,” *New York*, vol. 31, no. 1, pp. 1–275, 2015.
- [57] K. G. Saw, N. M. Aznan, F. K. Yam, S. S. Ng, and S. Y. Pung, “New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films,” *PLoS One*, vol. 10, no. 10, p. e0141180, Oct. 2015.



- [58] J. Lee, D. Lee, D. Lim, and K. Yang, "Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications," *Thin Solid Films*, 2007.
- [59] S. Gallis, V. Nikas, E. Eisenbraun, M. Huang, and A. E. Kaloyeros, "On the effects of thermal treatment on the composition, structure, morphology, and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide," *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 8, pp. 2561–2573, 2009.
- [60] S. J. Mistrik J., Kasap S., Ruda H.E., Koughia C., "Optical Properties of Electronic Materials: Fundamentals and Characterization," in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.*, S. Handbooks, Ed. 2017.
- [61] ASTM International, "ASTM D2240-05. Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness," 2010.
- [62] K. Ellmer, "Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: Relation between the sputtering parameters and the electronic properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 4, 2000.
- [63] F. Shi, "Basic Theory of Magnetron Sputtering," 2018.
- [64] S. H. Seifollah Nasrazadani, "Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries," in *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, 2016.
- [65] B. K. Moorth, *Thin film structures in energy applications*. 2015.
- [66] S. A. T. Jeol, "Energy table for EDS analysis." [Online]. Available: <https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>.
- [67] S. Direct, "X-Ray Diffraction - an overview \_ ScienceDirect Topics1.pdf." .
- [68] S. Benramache and B. Benhaoua, "Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique," *Superlattices Microstruct.*, vol. 52, no. 6, pp. 1062–1070, 2012.
- [69] A. Gahtar, A. Rahal, B. Benhaoua, and S. Benramache, "A comparative study on structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray method using different solvents," *Optik (Stuttg.)*, vol. 125, no. 14, pp. 3674–3678, 2014.
- [70] M. J. Richardson, "Thermal Analysis," in *Comprehensive Polymer Science and*

*Supplements*, Pergamomn, 1989, pp. 867–901.

- [71] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Spain, 2013.
- [72] R. Swanepoel, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon,” *Inst. Phys.*, 1983.
- [73] J. A. Guerra Torres, “Determination of the optical bandgap of thin amorphous (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> films produced by radio frequency dual magnetron sputtering,” Tesis de maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú, 2010.
- [74] R. Polyjet and P. S. Company, “Stratasys, Agilus30.”
- [75] T. Vero, R. Opaque, R. Opaque, V. Purewhite, and P. S. Company, “Vero - Polyjet,” pp. 20–22.
- [76] S. S. Lin, J. L. Huang, and P. Sajgalik, “The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 254–263, 2004.
- [77] F. Motazedian *et al.*, “Determining intrinsic stress and strain state of fibre-textured thin films by x-ray diffraction measurements using combined asymmetrical and Bragg-Brentano configurations,” *Mater. Des.*, vol. 181, p. 108063, 2019.
- [78] R. Bandyopadhyay, J. Selbo, G. E. Amidon, and M. Hawley, “Application of powder X-ray diffraction in studying the compaction behavior of bulk pharmaceutical powders,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 94, no. 11, pp. 2520–2530, 2005.
- [79] M. Supplies, “MSE Supplies,” 2020. [Online]. Available: <https://www.msesupplies.com/pages/list-of-thermal-expansion-coefficients-cte-for-natural-and-engineered-materials>.
- [80] C. M. Lai, K. M. Lin, and S. Rosmaidah, “Effect of annealing temperature on the quality of Al-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 249–257, 2012.
- [81] S. M. and K. S. S. HARSHA, *Principles of Growth and Processing of Semiconductors*. New York, 1999.
- [82] B. Liu and X. Hu, “Chapter 1 - Hollow Micro- and Nanomaterials: Synthesis and Applications,” in *Micro and Nano Technologies*, Q. B. T.-A. N. for P. S. and E. C. Zhao, Ed. Elsevier, 2020, pp. 1–38.

- [83] L. Dejam, S. Mohammad Elahi, H. H. Nazari, H. Elahi, S. Solaymani, and A. Ghaderi, "Structural and optical characterization of ZnO and AZO thin films: the influence of post-annealing," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2016.
- [84] Y. Lin *et al.*, "Green luminescent zinc oxide films prepared by polymer-assisted deposition with rapid thermal process," *Thin Solid Films*, vol. 492, no. 1–2, pp. 101–104, 2005.
- [85] T. Tohsophon *et al.*, "Damp heat stability and annealing behavior of aluminum doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 673–677, 2006.
- [86] H. Hosono and K. Ueda, "Transparent Conductive Oxides BT - Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials," S. Kasap and P. Capper, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 1.
- [87] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong, and J. B. Ketterson, "Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 18, pp. 2761–2763, 1999.
- [88] J. A. Guerra, A. Tejada, J. A. Töfflinger, R. Grieseler, and L. Korte, "Band-fluctuations model for the fundamental absorption of crystalline and amorphous semiconductors: a dimensionless joint density of states analysis," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 10, p. 105303, Mar. 2019.