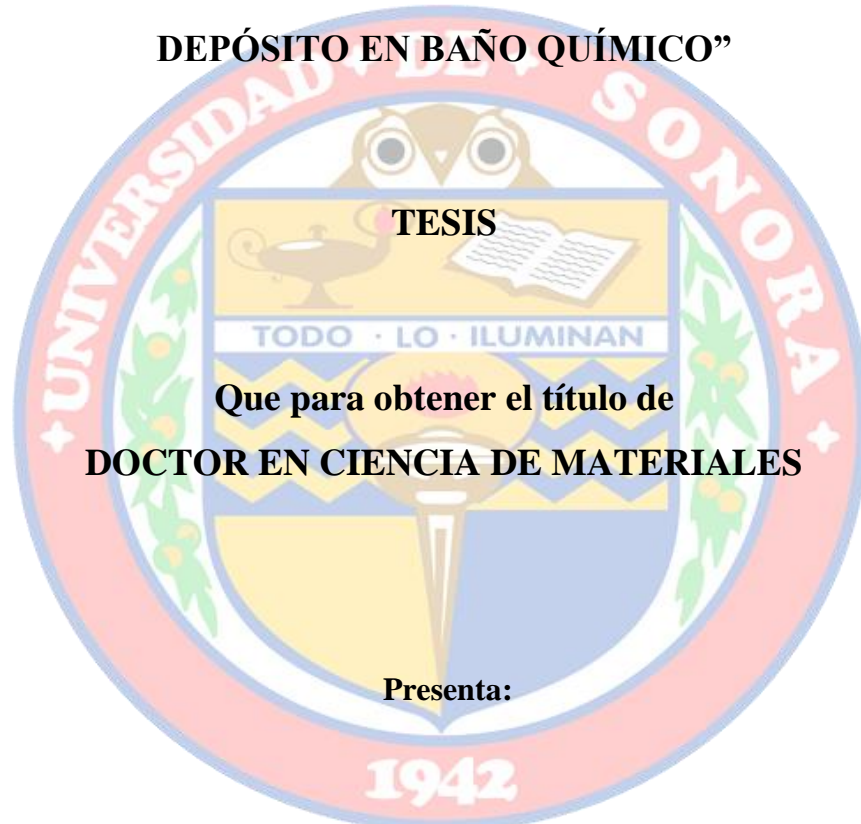


UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**“ÓXIDOS SEMICONDUCTORES TIPO-P OBTENIDOS POR
DEPÓSITO EN BAÑO QUÍMICO”**



TESIS
Que para obtener el título de
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

M.C. Miguel Martínez Gil

Directores:

Dra. Mérida Sotelo Lerma

Dr. Raúl Pérez Salas

Hermosillo, Sonora octubre del 2020

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

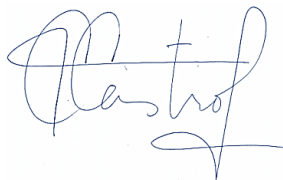


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de **Miguel Martínez Gil** han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



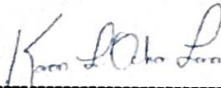
Dra. Mérida Sotelo Lerma
Presidente



Dr. Raúl Pérez Salas
Secretario



Dr. Manuel Ángel Quevedo López
Sinodal



Dra. Karen Lillian Ochoa Lara
Sinodal



Dra. Judith Celina Tánori Córdova
Sinodal



Dr. Wencel de la Cruz Hernández
Sinodal Externo

Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se presenta la síntesis de películas delgadas de semiconductores con una conductividad tipo-*p* como el NiO, Co₃O₄, y V₂O₅, mediante el método de depósito en baño químico. Durante la síntesis de películas delgadas de NiO y Co₃O₄, se emplearon formulaciones libres de amoníaco, y en su lugar se utilizó trietanolamina como agente complejante. Después del crecimiento de las películas, ambos materiales fueron sometidos a un tratamiento térmico a 200, 300, y 400 °C, y posteriormente caracterizados mediante DRX, XPS, UV-Vis, SEM y cuatro puntas de Van der Pauw. En una primera etapa se sintetizaron películas delgadas de NiO, con una formulación basada en una solución de sulfato de níquel y trietanolamina, donde la temperatura de reacción fue 50 °C por 1 h. Seguido del proceso térmico las películas de NiO se caracterizaron, y los resultados muestran que existe una fuerte correlación entre la composición química, y sus propiedades ópticas, eléctricas y electrónicas. También, se determinó la energía de banda prohibida, función de trabajo, y energía de ionización lo que permitió realizar el diagrama de banda experimental del NiO. Por otro lado, para la síntesis de películas delgadas de Co₃O₄ se utilizó sulfato de cobalto como fuente metálica y trietanolamina como agente complejante, a una temperatura de reacción de 65 °C durante 1 h, para posteriormente someter las películas al tratamiento térmico. Las caracterizaciones de las películas de Co₃O₄ muestran una dependencia del tratamiento térmico con la composición química y sus propiedades ópticas, y eléctricas. A su vez, se realizó un diagrama de bandas experimental, donde se determinó la conductividad tipo-*p* de estos materiales. Además, mediante la tecnología de fotolitografía se inició la fabricación de un dispositivo electrónico empleando al Co₃O₄ como capa activa, con la formación de una compuerta y el depósito de una capa dieléctrica. Durante la síntesis de películas delgadas de V₂O₅ se utilizaron las soluciones de oxisulfato de vanadio e hidróxido de sodio como precursores. Asimismo, se presenta el dopaje de compuestos con vanadio para el desarrollo de materiales con conductividad tipo-*p*.

Abstract

In this doctoral thesis, the synthesis of thin semiconductor films with a *p*-type conductivity such as NiO, Co₃O₄, and V₂O₅ is presented, employing the chemical bath deposition method. During the synthesis of thin films of NiO and Co₃O₄, ammonia-free formulations were applied, and triethanolamine was used as a complexing agent instead. After the growth of the films, both materials were subjected to a heat treatment at 200, 300, and 400°C, and subsequently characterized by XRD, XPS, UV-Vis, SEM, and four point-probe of Van der Pauw. In the first stage, thin NiO films were synthesized, with a formulation based on a solution of nickel sulfate and triethanolamine, where the reaction temperature was 50 °C for 1 h. Following the thermal process, the NiO films were characterized, and the results show that there is a strong correlation between the chemical composition and their optical, and electrical properties. Also, the bandgap energy, work function, and ionization energy were determined, which allowed to elaborate the experimental band diagram of NiO. On the other hand, for the synthesis of thin films of Co₃O₄, cobalt sulfate was used as a metallic source and triethanolamine as a complexing agent, at a reaction temperature of 65 °C for 1 h, to subsequently subject the films to heat treatment. The characterizations of the Co₃O₄ films show a dependence of the heat treatment with the chemical composition and its optical, electrical, and electronic properties. At the same time, an experimental band diagram was made, where the *p*-type conductivity of these materials was determined. Furthermore, through photolithography technology, the development of an electronic device using Co₃O₄ as an active layer began, with the formation of a gate and the deposit of a dielectric layer. During the V₂O₅ thin film synthesis, solutions of vanadium oxysulfate and sodium hydroxide were used as precursors. Likewise, the doping of compounds with vanadium for the development of materials with *p*-type conductivity is presented.

AGRADECIMIENTOS

Esta es la oportunidad de darle a gracias a todos aquellos involucrados en este proceso, de esta manera agradezco a la Universidad de Sonora y al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) y todas las personas relacionadas en este departamento, por todo el apoyo y la oportunidad de formarme en diferentes aspectos tanto profesionales y personales, ha sido un largo camino para llegar hasta aquí.

Doy gracias por todo el apoyo y dedico este trabajo a mis padres Silvia Elena Gil Sánchez y Ramón Martínez Corral.

Agradezco a mis hermanos Ramon, Teresita y Mathias y el resto de mi familia que siempre han estado pendiente de lo que hago.

A mis amigos y compañeros de generación aprecio haber compartido este tiempo juntos, donde tenemos memorias grabadas con dificultades, caídas y también triunfos, que a final de cuenta todo se traduce en aprendizaje, ustedes ya saben de lo que hablo.

A mis amigos que conocí en UTD como Carlos, Gabriela, Beto, Isabel, David, Javier, Javad, Martha, siempre están en mis recuerdos con todas esas anécdotas y por el apoyo cuando lo he necesitado.

A mis amigos del CNYN como Angelica, Ángel, Harvi, María Luisa, Mario y Santiago por todo lo aprendido en mi estancia en Ensenada.

Al grupo de ajedrecistas que siempre me decían de broma que nunca que iba a terminar y que aun los tengo muy olvidados, ya habrá tiempo de jugar unas partidas de buen ajedrez como en los viejos tiempos.

A mis amigos Gonzalo, Beto, Zombra, Lico por ofrecer una amistad incondicional, con su carácter optimista en cada momento y ofrecer platicas enriquecedoras, muchas veces desde la distancia.

A Christian por toda la ayuda brindada no solo de forma académica si no personal, demostrando siempre una gran amistad.

A Dagoberto y Lauren por su amistad incondicional y aprendizaje de muchos temas durante este tiempo y que espero siga siendo de esa manera.

A mis amigos del laboratorio de semiconductores Lorenzo, Guillermo, Israel, Rubén, Rudbel, Martin, Edgar, Igor, Jeisson, Francisco, Alejandro, Diego y Carolina por todos esos días de pláticas, buena música, comidas y retroalimentación que nos ayudaba a relajarnos y ser mejores en nuestros trabajos.

A todos mis amigos y compañeros del DIPM por brindar siempre apoyo en diferentes situaciones en especial a Christian, Dagoberto, Lauren, Alan, Uriel, Raymundo, Octavio, Vianney, Claudia, Karla, Mellisa, Alfredo y Alberto, como olvidar esas pláticas interminables sobre ciencia y un buen café.

A la Dra. Mérida por darme la confianza de pertenecer y seguir trabajando en su grupo de investigación y por brindar ese espíritu que nos hace luchar cada día más sin perder nuestro rumbo, también agradezco su amistad, sus consejos y pláticas en los tiempos de crisis y logros, son cosas que uno lleva en el corazón.

A todo mi comité por todos sus consejos, comentarios y puntos de vista que han contribuido en mejorar este trabajo, lo cual agradezco inmensamente al Dr. Raúl Pérez Salas, Dra. Karen Ochoa Lara, Dra. Judith Tánori Córdova, Dr. Manuel Quevedo López y al Dr. Wencel de la Cruz Hernández.

También se reconoce la ayuda brindada por las caracterizaciones de los materiales en este trabajo no solo en la Universidad de Sonora si no a las diferentes instituciones que hicieron posible esto, como The University of Texas at Dallas (UTD), el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM y al Instituto de Energías Renovables (IER) de la UNAM. Agradezco en especial a la Dra. María Isabel Pintor Monroy por su asistencia en la caracterización de los materiales y al Dr. Manuel Quevedo López por la facilitación de esto en UTD, a Roberto Mora Monroy por las mediciones de XPS en la Universidad de Sonora, al Dr. Raúl Aceves Torres por su ayuda en las mediciones de espectroscopía de UV-Visible, a la Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra por el soporte brindado en las micrográficas de SEM en el DIPM, al Dr. Wencel de la Cruz Hernández por compartir sus conocimientos durante mi estancia en el CNyN, y al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la

Universidad de Sonora por los experimentos de microscopía electrónica que fueron realizados.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgado durante este tiempo, asimismo por el proyecto Problemas Nacionales 2015-01-1739.

Al Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-SOL) por el Fondo Sectorial CONACYT-SENER Sustentabilidad Energética por el fondo 2013-02/No.27.

“Tu silencio es de estrella, tan lejano y sencillo.”

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Justificación de la Tesis.....	3
1.3 Objetivos de la Tesis.....	3
1.3.1 Objetivos particulares.....	3
1.4 Hipótesis.....	3
Capítulo 2. Antecedentes.....	5
2.1 Introducción al capítulo.....	5
2.2 Óxidos Semiconductores.....	5
2.3 Óxido de Níquel.....	6
2.4 Óxido de Cobalto.....	9
2.5 Óxido de Vanadio.....	11
Capítulo 3. Síntesis y Caracterización de Películas Óxido de Níquel.....	13
3.1 Finalidad del Capitulo.....	13
3.2 Preliminares.....	13
3.3 Resultados y discusión.....	17
Capítulo 4. Síntesis y Caracterización de Películas de Óxido de Cobalto.....	26
4.1 Finalidad del Capitulo.....	26
4.2 Preliminares.....	26
4.3 Resultados y discusiones.....	29
Capítulo 5. Avance en Diferentes Investigaciones.....	37
5.1 Introducción del Capitulo.....	37
5.2 Síntesis de Óxido de Vanadio.....	37

5.3	Óxido de Hierro dopado con Vanadio ($\text{FeO}_x\text{:V}$)	39
5.3.1	Resultados Preliminares de $\text{FeO}_x\text{:V}$	40
5.4	Integración de las películas delgadas de Co_3O_4 en un dispositivo electrónico.....	42
Capítulo 6.	Conclusiones, Perspectivas y Recomendaciones.....	46
6.1	Conclusiones	46
6.2	Perspectiva y Recomendaciones	47
Referencias	48
Anexos	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reportes de películas delgadas de NiO por DBQ	9
Tabla 2. Reportes de películas delgadas de Co ₃ O ₄ por DBQ	11
Tabla 3. Formulación películas delgadas de NiO a 50 °C durante 1 h.....	15
Tabla 4. Formulación películas delgadas de Co ₃ O ₄ a 65 °C durante 1 h	28
Tabla 5. Información sobre la síntesis de las películas de VO _x	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura cristalina del NiO	6
Figura 2. Estructura cristalina cúbica tipo espinela de Co_3O_4	9
Figura 3. Estructura cristalina esquemática de V_2O_5	12
Figura 4. Fotografías de películas de NiO salidas de la reacción de DBQ: a) formulación basada en NH_4OH ., b) formulación basada en TEA	14
Figura 5. Fotografía de los vasos precipitados después de la reacción de DBQ y el comportamiento del precipitado en función de la TEA	15
Figura 6. Fotografía de los vasos precipitados después de la reacción de DBQ, y el comportamiento del precipitado en función de la TEA	27
Figura 7. Fotografías de las películas después del tratamiento térmico: a) películas deterioradas, b) películas homogéneas con la formulación establecida con 3 mL de TEA	28
Figura 8. Películas preliminares de VO_x obtenidos por DBQ	38
Figura 9. Micrografías de las películas de FeO_x sin dopar: a) 100 KX, b) 350 KX	39
Figura 10. Esquema del experimento de inmersión de la película de FeO_x en una solución de VOSO_4	40
Figura 11. Espectros de baja resolución de XPS de las muestras de FeO_x con diferentes parámetros: a) FeO_x sin dopar, b) $\text{FeO}_x\text{:V}$ a 48 h con 5 de mL VOSO_4 , c) $\text{FeO}_x\text{:V}$ a 200 ciclos con 15 mL de VOSO_4 , c) $\text{FeO}_x\text{:V}$ a 400 ciclos con 5 mL de VOSO_4	41

Figura 12. Diagrama esquemático no. 1 de los pasos para fabricación de un dispositivo con fotolitografía	42
Figura 13. Diagrama esquemático no. 2 de los pasos para fabricación de un dispositivo con fotolitografía	43
Figura 14. Formación de compuertas a través de ataque químico vía húmeda: a) Campana de ácidos de la Unidad de Nanofabricación del CNyN, imagen de la formación de compuertas vistas a través de un microscopio óptico	43
Figura 15. Diagrama esquemático no. 3 de los pasos para fabricación de un dispositivo con fotolitografía	44
Figura 16. Representación esquemática del dispositivo terminado	45

ACRÓNIMOS y ABREVIATURAS

Hora	h
Grados Celsius	°C
Nanometros	nm
Cuentas por segundo	C/s
Electrón voltio	eV
Energía de banda prohibida	E_g
Longitud de Onda	λ
Resistividad	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Minutos	min
Potencial hidrogeno	pH
Depósito en Baño Químico	DBQ
Ultravioleta	UV
Molaridad	M
mililitro	mL
Coeficiente de Absorción	α
Successive Ionic Layer Adsorption Reaction	SILAR (por sus siglas en inglés)
X-ray Photoelectronic Spectroscopy	XPS (por sus siglas en inglés)
Transmission Electron Microscopy	TEM (por sus siglas en inglés)
Indium Tin Oxide	ITO (por sus siglas en inglés)
Thin Film Transistor	TFT (por sus siglas en inglés)
Transparent Conductive Oxide	TCO ((por sus siglas en inglés)
Atomic Layer Deposition	ALD (por sus siglas en inglés)
Chemical Vapor Deposition	CVD (por sus siglas en inglés)
Hole Transport Layer	HTL (por sus siglas en inglés)

Óxido de Níquel	NiO
Óxido de Cobalto	Co ₃ O ₄
Óxido de Vanadio	VO _x
Óxido de Zinc	ZnO
Óxido de Cobre	CuO
Óxido de Hierro	FeO _x
Óxido de Níquel	NiO
Óxido de Cobalto	Co ₃ O ₄
Sulfuro de Cadmio	CdS
Sulfuro de Plomo	PbS
Sulfuro de Cobre	CuS
Sulfuro de Estaño	SnS
Sulfuro de Zinc	ZnS
Teluro de Cadmio	CdTe
Seleniuro de Cadmio	CdSe
Hidróxido de Cobalto	Co(OH) ₂
Hidróxido de Níquel	Ni(OH) ₂
Hidróxido de Amonio	NH ₄ OH
Hidróxido de Sodio	NaOH
Persulfato de Potasio	K ₂ S ₂ O ₈
Trietanolamina	C ₆ H ₁₅ NO ₃ (TEA)
Urea	CH ₄ N ₂ O
Sulfato de Níquel	NiSO ₄
Cloruro de Níquel	NiCl ₂
Nitrato de Níquel	Ni(NO ₃) ₂
Sulfato de Cobalto	CoSO ₄
Cloruro de Cobalto	CoCl ₂
Nitrato de Cobalto	Co(NO ₃) ₂
Oxisulfato de Vanadio	VO ₂ SO ₄
Ácido Clorhídrico	HCl

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción

Los avances tecnológicos se han incrementado de manera exponencial, esto se refleja con los diversos dispositivos que se disponen actualmente en nuestra vida cotidiana. Los cuales, han sido de gran beneficio en diferentes áreas como la informática, medicina, transporte, energía, entre otros. Muchos de estos avances son debido al uso de dispositivos optoelectrónicos.

Principalmente estos dispositivos son fabricados a partir de materiales semiconductores. Teniendo un papel esencial en labores como censar una variable, controlar un proceso, o producir energía. Debido a la gran demanda en el funcionamiento eficiente y el costo de estos instrumentos, es importante que estos materiales sean estudiados y desarrollados por distintas áreas como la física, la química y las matemáticas. Por ello, la ciencia e ingeniería de los materiales integra estas áreas para comprender las características de los materiales. Siendo importante para esta ciencia evalúa ciertos factores de interés a manera de costos de fabricación, estabilidad y su desempeño las aplicaciones. De manera que los semiconductores no es la excepción de esto.

Por ejemplo, algo que ayuda a entender las características de los semiconductores son las diferentes clasificaciones de estos materiales, donde se pueden encontrar los siguientes; semiconductores elementales, semiconductores orgánicos, semiconductores compuestos y basándose en su tipo de conductividad eléctrica.

Esta última, toma un papel muy importante para desarrollar componentes optoelectrónicos. Dado que, existen semiconductores tipo- n y tipo- p . Ambos se unen para ser la esencia de estos dispositivos, y es llamada unión p - n . Sin embargo, los reportes de semiconductores tipo- n con relación a los tipo- p es mayor. Esto implica una restricción para el desarrollo de nuevos instrumentos basados en materiales semiconductores.

Por esta razón, la investigación de materiales semiconductores con una conductividad tipo- p es de suma importancia. Ya que aumenta la probabilidad de implementar o crear de nuevos dispositivos como: capacitores, sensores, celdas solares, ventanas inteligentes, entre otros. Así mismo, las rutas de obtención de estos materiales son gran interés debido a que,

dependiendo del proceso se puede inducir a obtener ciertas propiedades, características o costos en función del método con el que se sintetizan este tipo de materiales.

Respecto a los métodos encontrados en la literatura para obtener semiconductores son muy diversos. Sin embargo, se pueden clasificar principalmente en dos rutas: métodos físicos y métodos químicos. Haciendo énfasis en los métodos químicos para la síntesis de semiconductores en forma de película delgada, podemos destacar procesos como Sol-Gel, espray pirolisis, método SILAR, y depósito en baño químico. Técnicas como el depósito en baño químico, proveen las herramientas para sintetizar semiconductores estableciendo ciertos parámetros como temperatura, tiempo, pH, sustratos, concentración y volúmenes de los precursores.

Uno de los aspectos muy importante en la técnica del depósito en baño químico es el agente complejante, el cual ayuda a que el proceso de la reacción se de manera paulatina y pueda formarse la película delgada del material deseado. Por lo tanto, esta variable ha sido muy estudiada para la síntesis de semiconductores en forma de película delgada. Un gran porcentaje de reportes específicamente de óxidos e hidróxidos semiconductores utiliza como agente complejante el hidróxido de amonio, el cual presenta una alta toxicidad y es volátil.

Este trabajo trata sobre la síntesis de óxidos semiconductores que presentan una conductividad tipo-*p* como óxido de níquel (NiO) y óxido de cobalto (Co₃O₄) sintetizados a través de métodos químicos basados en soluciones acuosas libres de amonio. Se abordarán los antecedentes de estos materiales en el capítulo 2, veremos en forma general algunas de sus propiedades y métodos de obtención, además de una cronología de los reportes de estos materiales en particular a la técnica del depósito en baño químico, además de ciertos parámetros para su síntesis, esto con el objetivo de tener una mejor perspectiva acerca del estado del arte de ambos compuestos. Por otro lado, en el capítulo 3 contiene los puntos principales de la síntesis de NiO, la investigación preliminar y los resultados finales de la película de NiO. Asimismo, en el Capítulo 4 se localiza la síntesis del óxido de cobalto, en primera instancia se aprecian los puntos más importantes del trabajo, la investigación preliminar y por el último de los resultados obtenidos de las películas de Co₃O₄. En ambos capítulos se correlacionan las propiedades eléctricas, electrónicas, ópticas, y su composición elemental en función de la temperatura de tratamiento térmico. Después de esto en el Capítulo

5 se hablará sobre los trabajos relacionados con el trabajo de tesis como los resultados preliminares de la síntesis de óxido de vanadio. Por último, se tiene la conclusión general y la perspectiva y recomendaciones en el Capítulo 6.

1.2 Justificación de la Tesis

- La mayoría de los dispositivos optoelectrónicos están basados en uniones p-n, es importante investigar nuevas rutas de obtención óxidos semiconductores tipo-*p*, debido a que existe un mayor número de óxidos semiconductores con una conductividad tipo-*n*. Por lo tanto, es importante descubrir rutas de obtención de este tipo de materiales para aumentar la posibilidad del desarrollo de diferentes dispositivos como lo son las celdas solares, diodos, detectores, entre otros.

1.3 Objetivos de la Tesis

- Sintetizar óxidos semiconductores con una conductividad tipo-*p* por procesos químicos en forma de película delgada.

1.3.1 Objetivos particulares

- Determinar las condiciones para la síntesis de películas delgadas de óxido de níquel (NiO) por la técnica de depósito en baño químico.
- Determinar las condiciones para la síntesis de películas delgadas de óxido de cobalto (CoO_x) por la técnica de depósito en baño químico.
- Determinar las condiciones para la síntesis de películas delgadas de óxido de vanadio (VO_x) por la técnica de depósito en baño químico.
- Analizar las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y composición elemental de los materiales en forma de película delgada de NiO_x, CoO_x y VO_x.

1.4 Hipótesis

- Se puede desarrollar de manera simple óxidos semiconductores tipo-*p* a partir del proceso de depósito en baño químico.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Introducción al capítulo

La síntesis de semiconductores en forma de película delgada ha sido explotada desde inicio del siglo XX a través de técnicas de solución química. Más adelante en la década de los 40's se popularizó con la síntesis de calcogenuros semiconductores [1]. Además, estos materiales tuvieron cabida en aplicaciones como sensores infrarrojos, celdas solares, fotorresistencias. Existe un extenso número de materiales reportados por técnicas como el depósito en baño químico, por ejemplo, sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de plomo (PbS), telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de cadmio (CdSe), sulfuro de cobre (CuS), sulfuro de estaño (SnS), sulfuro de zinc (ZnS), entre otros. Asimismo, como los calcogenuros también se encuentran los óxidos semiconductores.

2.2 Óxidos Semiconductores

Estos materiales suelen ser compuestos por ciertos metales de transición y algunos elementos del grupo IIIA IVA y VB de la tabla periódica. Esto conlleva que existan un gran número de óxidos semiconductores, y como consecuencia han sido utilizados en diferentes áreas debido a sus diversas propiedades. Siendo la elaboración de dispositivos optoelectrónicos una de las áreas que más impacto presenta [2].

El tipo de conductividad que puede presentar un semiconductor es una de las propiedades más importantes, para el caso de los óxidos semiconductores no es la excepción y generalmente esta característica se relaciona a defectos en la estructura cristalina, por ejemplo, vacancias o iones intersticiales, lo que puede inducir que estos materiales presenten una conductividad tipo-*n* o tipo-*p* [3]. Dentro de los tipo-*n* se encuentra el TiO₂ [3], SnO₂ [4], ZnO [5], óxido de indio (In₂O₃) [6]. Por otro lado, entre los tipo-*p* pueden hallarse el óxido de cobre (CuO)[7], óxido de vanadio (VO_x) [8], óxido cobalto (CoO_x) [9], óxido de níquel (NiO_x) [10], entre otros.

Sin embargo, existe un mayor número de óxidos semiconductores tipo-*n* con relación a los tipos tipo-*p* [3][11]. Por lo tanto, se ha buscado conseguir una conductividad tipo-*p* al dopar o modificar la composición elemental de óxidos semiconductores tipo-*n*, donde los resultados muestran inestabilidad, lo cual refleja una disminución o pérdida del carácter tipo-*p* [3]. Es

por ello, que hay un gran interés sobre obtención de estos materiales, debido a que la mayoría de los dispositivos optoelectrónicos se basan en uniones p-n, y al tener un mayor número de óxidos semiconductores tipo-*p* aumentan la posibilidad de la creación de nuevos dispositivos como lo es el área de tecnología flexible, energía solar, o almacenamiento de energía [3][11].

2.3 Óxido de Níquel

El óxido de níquel es un semiconductor binario tipo-*p* es considerado como un óxido transparente conductor (TCO por sus siglas en inglés), el cual es un material importante para ser implementado en diversos dispositivos optoelectrónicos esto debido a que presenta propiedades como estabilidad química, estructura cristalina cúbica centrada en las caras (Figura 1) [12], comportamiento electrocrómico [13], una banda de energía prohibida modulable entre 3.40 a 4.00 eV [14], una alta transmitancia en la región visible [15], además de ser un material de bajo costo que presenta una baja toxicidad [16]. Todo esto ha hecho atractivo al NiO para ser utilizado de diferentes dispositivos, por ejemplo fotodetectores de UV [17], sensores de gases [18], capacitores [19], ventanas inteligentes [20], en celdas solares como capa transportadora de huecos [21][22], electrodos en baterías [23], entre otros.

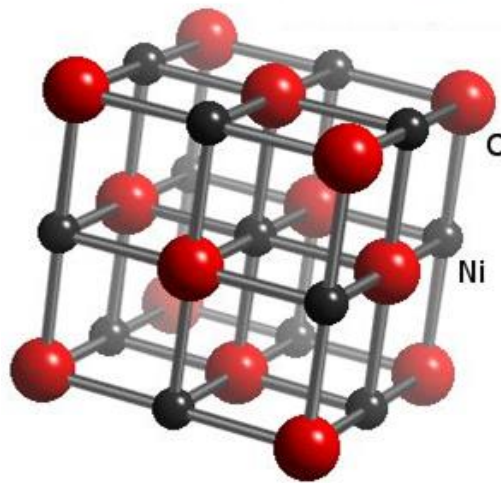


Figura 1. Estructura cristalina del NiO.

Muchos de estos dispositivos están basados en la síntesis de materiales en forma de película delgada. Como consecuencia es posible hallar en la literatura reportes de crecimiento de

películas de NiO por técnicas físicas y químicas, siendo la técnica de pulverización catódica la más utilizada para el crecimiento de este material en película delgada [24]. Por otro lado, en las técnicas basadas en solución química se puede encontrar que las más utilizadas son espray pirolisis, electrodeposición y sol-gel. Sin embargo, la técnica en depósito en baño químico no ha sido muy explotada para el crecimiento de películas delgadas de NiO ya que posee pocos reportes con función de otras técnicas [25]. Sin embargo, cada técnica presenta sus ventajas.

En relación a los reportes de películas delgadas de NiO por depósito en baño químico la mayoría se basa en el depósito de una película de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) seguido de un tratamiento térmico para convertir la fase de hidróxido metálico a óxido metálico. El primer trabajo reportado fue por P. Pramanik *et al.* en 1990, su formulación consiste en las soluciones de sulfato níquel (NiSO_4), hidróxido de amonio (NH_4OH) y persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), haciendo su reacción a temperatura ambiente [26]. Sin embargo, no puntualizan el tiempo de depósito ni el empleo de un tratamiento térmico. Mas adelante en 1993 Varkey *et al.* propone una síntesis basada solo en NH_4OH y NiSO_4 , presentando los siguientes parámetros de la síntesis: la temperatura y tiempo de depósito fueron 77°C durante 2 h, respectivamente, además, seguido de un tratamiento térmico a 277°C en aire [27]. Por otro lado, Pejova *et al.* (2000) hace el uso de la urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) y nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) en su formulación llevándola a cabo a 100°C , continuo de un proceso térmico a 450°C por 48 h [28].

En resumen, estas tres formulaciones anteriores fueron la base para el estudio de películas de óxido de níquel por depósito en baño químico, modificando ciertos parámetros de síntesis como temperatura de reacción, tiempo de depósito, temperatura de tratamiento térmico donde muchos autores evaluaron las propiedades de este material para su aplicación en diferentes áreas de interés. Por ejemplo, Gunjakar *et al.* (2008) utilizaron las películas delgadas de NiO como sensor de gas, evaluando la respuesta de la resistencia en función de la exposición de un gas[29]. También X.H. Huang *et al.* (2008) valoraron el rendimiento de las películas de NiO como electrodos en baterías de ion de litio con la prueba de voltametría cíclica [30]. Por otro lado, M.A. Vidales-Hurtado *et al.* (2008) estudia el comportamiento de electrocromismo del NiO para la aplicación de ventanas inteligentes (conocidas como Smart Windows) [31].

Además, U.M. Patil *et al.* (2008) deposita películas delgadas de NiO para su aplicación en supercapacitores [32]. Mas adelante Hu Liu *et al.* (2015) creció NiO sobre grafito mejorando el rendimiento de un sensor de glucosa [33]. Mientras que Abdullah desarrolló una celda solar basada en NiO por DBQ y óxido de grafeno reducido [34]. Asimismo, existen reportes de la síntesis de óxido de níquel donde estudian sus propiedades en relación con un dopante o la variación de un parámetro de la síntesis de las películas de NiO [35,36].

En la Tabla 1 se encuentra información adicional de algunos reportes de NiO por DBQ en función de la fecha de publicación. En la Tabla 1 se observa que el NaOH y la urea son los agentes complejantes más utilizados, mientras que las temperaturas de reacción van de temperatura ambiente hasta 100 °C, sin embargo, sin considerar los reportes de temperatura ambiente, el resto de estos presentan temperaturas de reacción de 60 a 100 °C. Por otra parte, los tiempos de depósito no pasa de más de dos horas en la mayoría de los reportes. Además, las temperaturas de tratamiento térmico están en el rango de 250 a 500 °C generalmente por un lapso de dos horas.

Tabla 1. Reportes de películas delgadas de NiO por DBQ.

Año	Autor	Precursor de Níquel	Agente complejante	Tiempo de depósito (h)	Temperatura de reacción (°C)	Aplicación	Recocido		Ref.
							Temperatura °C	Tiempo (h)	
1990	P. Pramanik	NiSO ₄	NH ₄ OH / K ₂ S ₂ O ₈	1	27	-	-	-	[26]
1993	Varkey	NiSO ₄	NH ₄ OH	2	77	-	-	-	[27]
2000	Biljana Pejova	Ni(NO ₃) ₂	Urea		100	-	350-450	48	[28]
2008	Gunjakar	Ni(NO ₃) ₂	Urea	3	90	Sensor de Gas Baterías de ion	250	2	[29]
2008	Huang	NiSO ₄	NH ₄ OH / K ₂ S ₂ O ₈	1	27	Litio Ventanas	350	2	[30]
2008	V. Hurtado	Ni(NO ₃) ₂	Urea	-	90	Inteligentes	300	-	[31]
2008	Patil	Ni(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	0.66-1.33	60	Supercapacitores	350	2	[32]
2015	Hu Liu	NiCl ₂	Urea	6	80	Sensor de Glucosa	400	3	[33]
2018	Abdullah	Ni(NO ₃) ₂	Urea	24	27	Celdas Solares	450-500	1	[34]

2.4 Óxido de Cobalto

El óxido de cobalto es un semiconductor que se puede encontrar en dos principales fases como óxido de cobalto (II) (CoO) y óxido de cobalto tipo espinela (Co₃O₄). El Co₃O₄ está compuesto por una mezcla de los estados de valencia Co (II) y Co (III). Ambas fases cristalinas presentan conductividad tipo-*p*, destacando la fase tipo espinela como la más estable. La estructura Co₃O₄ tipo espinela está constituida por sitios octaédricos y tetraédricos la cual se ilustra en la figura 2 [37]. También muestra una energía de banda prohibida va de 1.50 a 2.20 eV [38], y presenta atractivas propiedades catalíticas [39], magnéticas [40], y electrocrómicas [41], lo cual lo sitúa como un material para su aplicación en diferentes dispositivos como capacitores [42], memorias magnéticas [43], ventanas inteligentes [44], sensores de gases [45], en celdas solares y como transportador de huecos en celdas solares híbridas [46][47].

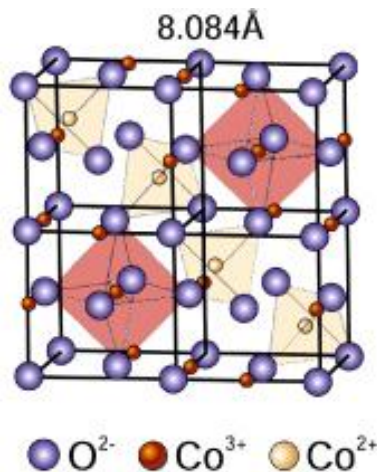


Figura 2. Estructura cristalina cúbica tipo espinela de Co₃O₄.

Para implementar este material de diversas ocasiones ha sido necesario hacerlo en forma de película delgada, donde se encontró que las técnicas más populares para el crecimiento de este material es la pulverización catódica, y el depósito por vapor químico. Sin embargo, existen pocos reportes del crecimiento de películas de Co_3O_4 a través de DBQ en comparación a otras técnicas. Donde uno de los primeros trabajos es por Varkey en 1993 donde emplea las soluciones cloruro de cobalto como fuente metálica e hidróxido de amonio como su fuente de agente complejante, además, en el depósito se manejó un rango de temperatura de 60 a 70 °C por un lapso de tiempo de 4 h y por último un tratamiento térmico a 350 °C durante 2 h [48]. Mas adelante, Eze *et al.* (1999) reportó una formulación similar a la de Varkey estudiando la temperatura de depósito entre 25 y 60 °C [49]. Después, Pejova *et al.* (2001) desarrolló un proceso basado en una solución de una sal de cobalto y urea como su fuente de agente complejante, aplicando una temperatura de reacción de 100 °C y un tiempo de 3 horas, por último, las películas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400 °C por 48 h [50]. Siete años adelante Xia *et al.* (2008), reproducen una formulación de NiO mencionada previamente, extrapolando la formulación para obtener películas delgadas de Co_3O_4 , la cual consiste en unas soluciones de CoSO_4 , NH_4OH y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, puestos a temperatura ambiente durante 1 h con agitación constante. Para finalizar, de igual forma que los demás reportes, se empleó un tratamiento térmico a las películas en este caso a 200 °C por 1 h. Por otro lado, Xia *et al.* (2008) además de la síntesis se estudió las propiedades electrocrómicas del material [51].

A través de los años el número de reportes de películas delgadas por DBQ fue en aumento, dando pie a trabajos como el de Shim *et al.* donde emplea las películas como electrodo en un dispositivo electrocrómico [52], Kandarlkar *et al.* (2009) aplicaron el Co_3O_4 en supercapacitores [53]. Además, Kung *et al.* (2011) fabricó un sensor de glucosa y paracetamol basado en Co_3O_4 [54,55]. Por otro lado, X.H. Huang *et al.* (2019) incorporó el Co_3O_4 como en electrodo en baterías basadas en ion de litio [56].

Para tener una mejor perspectiva acerca de estos trabajos, es posible ver la Tabla 2. Donde se exhibe el gran uso de NH_4OH y urea como la fuente de agente complejante, además temperaturas de reacción que van desde temperatura ambiente hasta 100 °C, sin embargo, la mayoría sobrepasa los 65 °C de reacción.

Tabla 2.- Reportes de películas delgadas de Co_3O_4 por DBQ

Año	Autor	Precursor de Cobalto	Agente complejante	Tiempo de depósito (h)	Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	Aplicación	Recocido		Ref.
							Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Tiempo (h)	
1993	Varkey	CoCl_2	NH_4OH	4	60-70	-	350	2	[48]
1999	F.C. Eze	CoCl_2	NH_4OH	5 y 24	25 y 60	-	500	1	[49]
2001	Biljana Pejova	-	Urea	3	100	-	350-400	48	[50]
2008	Xia	CoSO_4	$\text{NH}_4\text{OH} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	1	27	Electrocromica	200	1	[51]
2008	H.S. Shim	CoCl_2	NH_4OH	12	50	Electrocromica	350	2	[52]
2009	Kandarlikar	CoCl_2	NH_4OH	4	65	Supercapacitores	350	2	[53]
2011	C.W. Kung	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Urea	4	90	Sensores de glucosa/ gas	300-500	0.5	[54,55]
2015	G.X.. Pan	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	NH_4OH	6	90	Baterías de litio	450	3	[57]
2016	Yin Liu	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Urea	2	80	Baterías de litio	400	2	[58]
2019	X.H. Huang	CoSO_4	$\text{NH}_4\text{OH} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	1	27	Ventanas inteligentes	350	1	[56]
2019	E. Turan	CoCl_2	NH_4OH	4-8	45-95	Temperatura de síntesis	300	1	[59]

2.5 Óxido de Vanadio

El vanadio es un elemento multivalente el cual puede formar diferentes especies de óxidos metálicos, como VO_2 , V_2O_3 , y V_2O_5 [60], siendo estos materiales muy atractivos debido a sus diversos usos en catálisis [61], electrodos en baterías [62], sensores de gases [63], ventanas inteligentes [64], y supercapacitores[65].

Siendo el pentóxido de vanadio una de las fases más utilizadas, el cual presenta diferentes características como un bajo costo, no presenta una alta toxicidad [66], una alta adsorción en la región visible [67] , mostrando una energía de banda prohibida de 2.20 eV [68], y una estructura cristalina ortorrómbica (ver Figura 3) [69] . Además, el V_2O_5 es un semiconductor

que puede presentar una conductividad tipo-*n* y tipo-*p*, siendo una ventaja sobre otros materiales ya que amplía las posibilidades de arquitecturas donde puede ser aplicado [70].

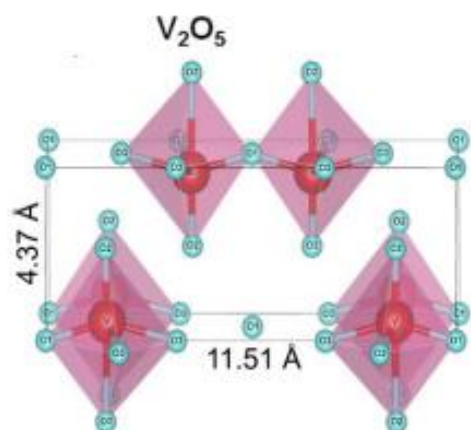


Figura 3. Estructura cristalina esquemática de V_2O_5 .

Es importante señalar los procesos de síntesis pueden ser variados, donde es posible encontrar en la literatura rutas de obtención por medios físicos y químicos. De manera general existen diversos métodos para el crecimiento de películas delgadas de V_2O_5 como evaporación [71], depósito por ablación laser [72], pulverización catódica [73], sol-gel [61], depósito por capas atómicas [74], y depósito en baño químico [8].

Los métodos de síntesis suelen ser clave para obtener ciertas propiedades y características de los materiales. Es por ello, que son de suma importancia. En relación con los métodos químicos como DBQ, aún no han sido muy explorado en la síntesis de compuestos basados en óxido de vanadio. Sin embargo, existen trabajos publicados como el de Bidhan Pandit *et al.* (2016), el cual consiste en la fabricación de un supercapacitor flexible incorporando V_2O_5 depositado por DBQ, estudiando el rendimiento del dispositivo en función del ángulo de flexión [75]. También, S. Korkmaz *et al.* (2018) desarrollaron un supercapacitor con una estructura basada en óxido de grafeno y V_2O_5 enfocando su estudio en la fabricación con el uso de diferentes sustratos como vidrio y polimetilmetacrilato [76]. Los escasos reportes de estos materiales por este tipo rutas, limita las posibilidades para crear nuevas estructuras en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

Capítulo 3. Síntesis y Caracterización de Películas Óxido de Níquel

3.1 Finalidad del Capítulo

En esta sección del capítulo se encuentra la síntesis de películas de óxido de níquel depositadas a través de la técnica depósito en baño químico, en donde se analizaron las propiedades de estas películas en función de la temperatura de un proceso de recocido efectuado después de la síntesis del material. Los puntos destacados de este trabajo se presentan a continuación:

- a) Una formulación libre de amoníaco para películas delgadas transparentes de NiO, particularmente con la técnica de depósito en baño químico.
- b) La fuerte correlación de la composición química con las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de NiO, y la temperatura empleada durante el recocido.
- c) La construcción de un diagrama de bandas experimental en función de la temperatura de recocido el cual ayudó a verificar la conductividad tipo-*p* de las películas delgadas de NiO.

3.2 Preliminares

Para llegar a los resultados obtenidos se realizaron pruebas para poder establecer las condiciones de reacción de la siguiente sección. Para ello, fue necesario modificar los parámetros de la síntesis, en un comienzo se probó la síntesis en relación con la fuente de agente complejante, previamente se probó la urea, el hidróxido de amonio y la trietanolamina (TEA). Donde las películas obtenidas por urea e hidróxido de amonio presentaban una apariencia de una película polvosa de color blanco, lo cual se podría atribuir a que la síntesis estaba predominada por la precipitación homogénea, lo cual no permitía tener un buen control sobre el crecimiento de la película, teniendo un impacto en la adherencia del material sobre el sustrato (Figura 4a).

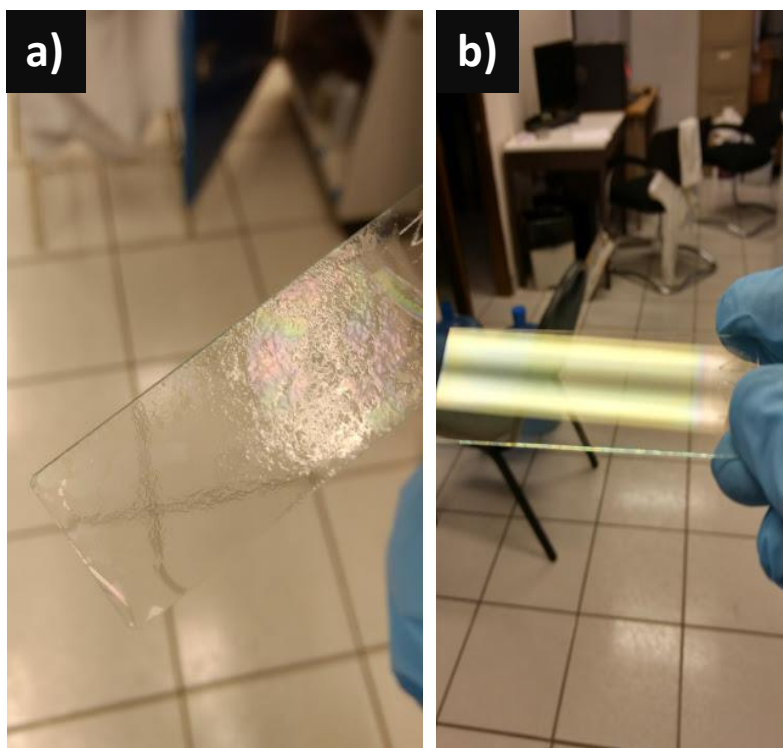


Figura 4. Fotografías de películas de NiO salidas de la reacción de DBQ: a) formulación basada en NH_4OH , b) formulación basada en TEA.

Por otro lado, al emplear la trietanolamina como agente complejante fue posible obtener películas con esa apariencia transparentes, y que su vez presentaran adherencia (ver Figura 4b). Después de esto se empezaron a modular ciertos parámetros de síntesis como la cantidad de TEA, el tiempo de depósito, la temperatura de reacción y el sustrato. Siendo la concentración de TEA una de las variables experimentales más importantes, ya que se observó cómo influye la cantidad del agente complejante, con la precipitación homogénea y heterogénea, ya que, al incrementar la cantidad de TEA, la precipitación heterogénea predomina sobre la precipitación homogénea. Teniendo un impacto en el crecimiento homogéneo de la película sobre el sustrato, esto se puede ver en la Figura 5 en los vasos precipitados después de una reacción para obtener películas de NiO.

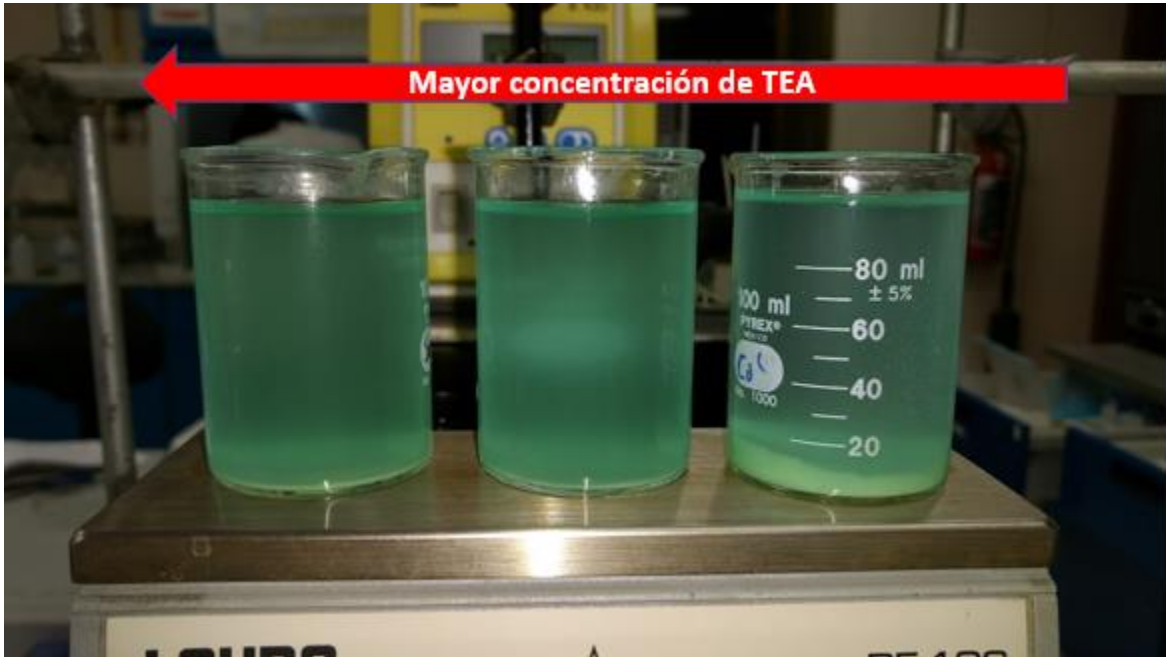


Figura 5. Fotografía de los vasos precipitados después de la reacción de DBQ, y el comportamiento del precipitado en función de la TEA.

Por último, se estableció la formulación que se encuentra en la Tabla 3, a una hora de depósito a una temperatura de reacción de 50 °C.

Tabla 3. Formulación películas delgadas de NiO a 50 °C durante 1 h.

Precursor	Volumen (mL)
NiSO ₄ (0.075 M)	25
Trietanolamina (3.75 M)	1.5
Agua destilada	73.5

Además, después de establecer la formulación, las películas de NiO se trataron térmicamente a 200, 300 y 400 °C durante 2 h. Asimismo, se caracterizaron para determinar las diferentes propiedades de las películas. Esta información se encuentra publicada de manera detallada en la revista *Materials Science in Semiconductor Processing*, pudiéndose consultar de la siguiente forma:

M. Martínez-Gil, M.I. Pintor-Monroy, M. Cota-Leal, D. Cabrera-German, A. Garzon-Fontecha, M.A. Quevedo-López, et al., Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films grown by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 72 (2017) 37–45. doi:10.1016/j.mssp.2017.09.021.

3.3 Resultados y discusión

Materials Science in Semiconductor Processing 72 (2017) 37–45



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp



Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films grown by chemical bath deposition



M. Martínez-Gil^a, M.I. Pintor-Monroy^b, M. Cota-Leal^a, D. Cabrera-German^a, A. Garzon-Fontecha^c, M.A. Quevedo-López^{a,b}, M. Sotelo-Lerma^{a,*}

^a Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

^b Department of Materials Science and Engineering, University of Texas at Dallas, 800 West Campbell Road, Richardson, TX 75080, United States

^c Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN), Universidad Autónoma de México, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, Baja California, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Nickel oxide
p-type
Chemical bath deposition
XPS
Band diagram

ABSTRACT

Nickel oxide thin films were prepared with a simple formulation using nickel sulfate and triethanolamine aqueous solutions via chemical bath deposition. After deposition, the films were subjected to annealing in an O₂/N₂ atmosphere for two hours at 200, 300, and 400 °C. X-ray diffraction patterns indicated that the as-deposited NiO_x films were amorphous. After annealing, the NiO_x crystallizes into a cubic phase. The X-ray photoelectron spectroscopy analysis confirms the presence of NiO_x with an FCC phase that yields a chemical composition of NiO_{1.17}, without the appearance of other Ni compounds. The band gap for the NiO_x films is determined to lie between 4.0 and 3.4 eV. Scanning electron micrographs exhibit a compact deposition and worm-like structure morphology. Hall effect measurements indicate a *p*-type conductivity and the resistivity is found to vary from 1.73 × 10³ to 0.89 × 10⁶ Ω cm due to oxygen incorporation. Employing Kelvin probe microscopy and photoemission spectroscopy, the NiO_x films present a work function between 4.70 and 5.48 eV and an ionization energy of ~ 5.6 eV. From the work function, ionization energy, and the band gap results, we propose a band diagram for the films at different annealing temperatures.

1. Introduction

Transparent conductive oxides (TCOs) have been widely used in the form of thin films in different electronic devices and are key components in technologies such as touch screens and transparent electronics [1,2]. Zinc oxide (ZnO) [3], titanium oxide (TiO₂) [4], and tin oxide (SnO₂) [5] are some of the most utilized TCOs. These TCOs are characterized by a wide band gap (E_g) and typically they present *n*-type conductivity due to intrinsic defects such as vacancies and interstitial ions [4,6]. There are also TCOs with a *p*-type conductivity such as copper aluminum oxide (CuAlO₂) [7], copper gallium oxide (CuGaO₂) [8] and nickel oxide (NiO_x) [9]. However, the *p*-type TCOs reports are much lower in number with respect to the works related with *n*-type TCOs; this has limited the development of transparent devices where a *p*-*n* junction is needed [10,11]. For this reason, the development of TCOs with a *p*-type conductivity, by chemically modifying those utilized as *n*-type, has been attempted [12,13]. Nonetheless, this modification makes these materials unstable which hinders obtaining them [6,11].

NiO_x is a binary *p*-type TCO of great interest due to its electrical,

optical, and physicochemical properties, such as a good chemical stability [14], a face-centered cubic crystalline structure [15], a controllable E_g of 3.5–4.0 eV [16], a high optical transmittance in the visible region [17], and also being inexpensive to produce [18]. The aforementioned properties make NiO_x attractive for applications, including UV photodetectors [19], gas sensors [20], light emission diodes (LEDs) [21,22], batteries [23], electrochromic windows [24] and solar cells [25]. One of the recent applications for NiO_x has been as a hole transport layer (HTL) in hybrid solar cells based on perovskite. On the other hand, in an ITO/NiO/perovskite/ZnO/Al structure, the NiO_x acts as an electron blocker in the structure of the device. It also enhances the stability of the perovskite-based solar cells in comparison to an organic HTL, such as poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and poly (3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS) [26,27].

NiO_x has been obtained as a thin film by both physical and chemical methods. Some of the physical methods include sputtering [28], pulsed laser deposition (PLD) [29,30], electron beam evaporation [31,32], among others. On the other hand, chemical methods include spray pyrolysis [33], successive ionic layer adsorption reaction (SILAR) [34], sol-gel [35,36], electrodeposition [37,38], and chemical bath

* Corresponding author.
E-mail address: msotelo@guaymas.uson.mx (M. Sotelo-Lerma).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.021>

Received 7 July 2017; Received in revised form 15 August 2017; Accepted 19 September 2017
1369-8001/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Capítulo 4. Síntesis y Caracterización de Películas de Óxido de Cobalto

4.1 Finalidad del Capítulo

En este capítulo se discute la síntesis de películas de óxido de cobalto depositadas a través de la técnica DBQ, en donde se analizó las propiedades de estas películas en función de la temperatura de recocido, elaborado después de la síntesis de DBQ. Los puntos más interesantes de este capítulo se muestran en los siguientes incisos:

- a) Se presenta una nueva formulación química para películas delgadas de óxido de cobalto, la cual es libre de amoníaco, empleando trietanolamina como agente complejante en la técnica de depósito en baño químico. Además, presentan excelentes características de homogeneidad y adherencia.
- b) Una fuerte correlación de la composición química con las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de Co_3O_4 , y la temperatura empleada en el recocido en la transformación de CoOOH a Co_3O_4 .
- c) La elaboración de un diagrama de bandas experimental en función de la temperatura de recocido el cual ayudó a confirmar la conductividad tipo- p de las películas delgadas de Co_3O_4 . El cual es de suma importancia durante el diseño de dispositivos optoelectrónicos.

4.2 Preliminares

En cuanto a la síntesis de óxido de cobalto, se tomó como base la formulación de las películas de NiO , donde solo se sustituyó la sal precursora de sulfato de níquel por una sal de sulfato de cobalto. Los primeros resultados no fueron favorables. Sin embargo, al variar los parámetros como la concentración de TEA, los tiempos de depósito y la temperatura de reacción. En base al comportamiento de la concentración de TEA en las películas de NiO del capítulo anterior. Se decidió llevar a cabo un experimento similar para las películas de óxido de cobalto, presentando un comportamiento semejante ya que al incrementar la cantidad de TEA fue posible tener un mejor control sobre la formación de las películas de óxido de

cobalto, lo cual se ve reflejado en la cantidad de precipitado después de la reacción de DBQ (Figura 6).

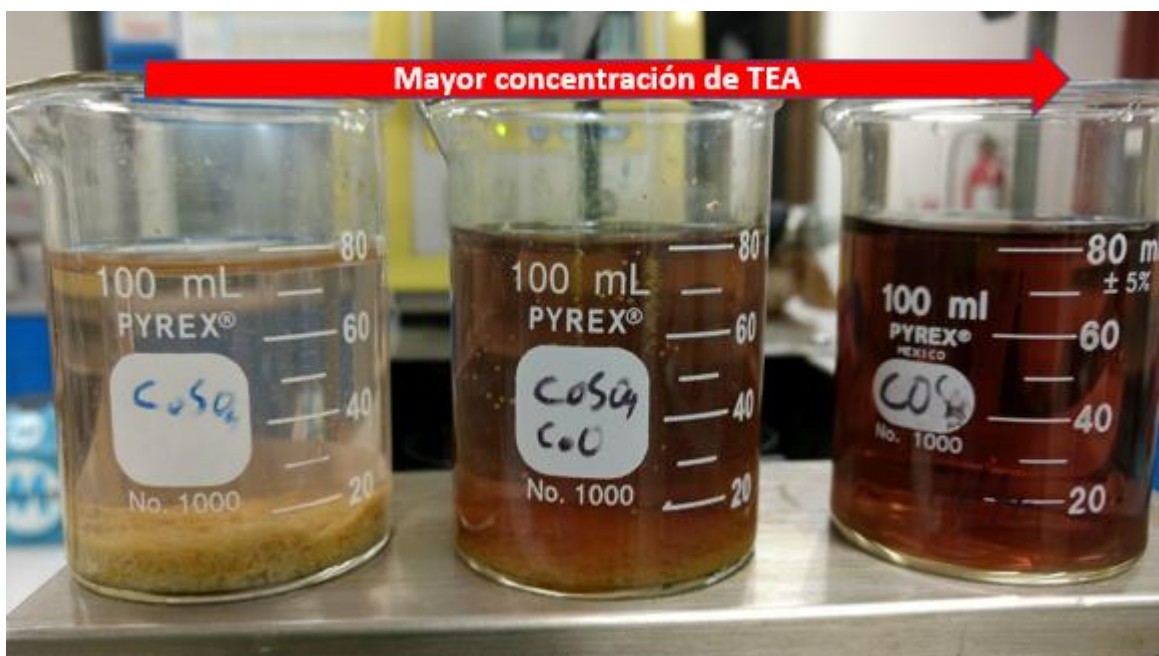


Figura 6. Fotografía de los vasos precipitados después de la reacción de DBQ, y el comportamiento del precipitado en función de la TEA.

Además, antes de seleccionar una formulación estas películas fueron sometidas a un tratamiento térmico en aire para ver el efecto de este, donde se encontró que algunas mostraban desprendimiento de la película durante el proceso, este deterioro se muestra en la Figura 7a. En contraste, a las películas de la Figura 7b, ya que mantuvieron lo homogéneo y la adherencia.

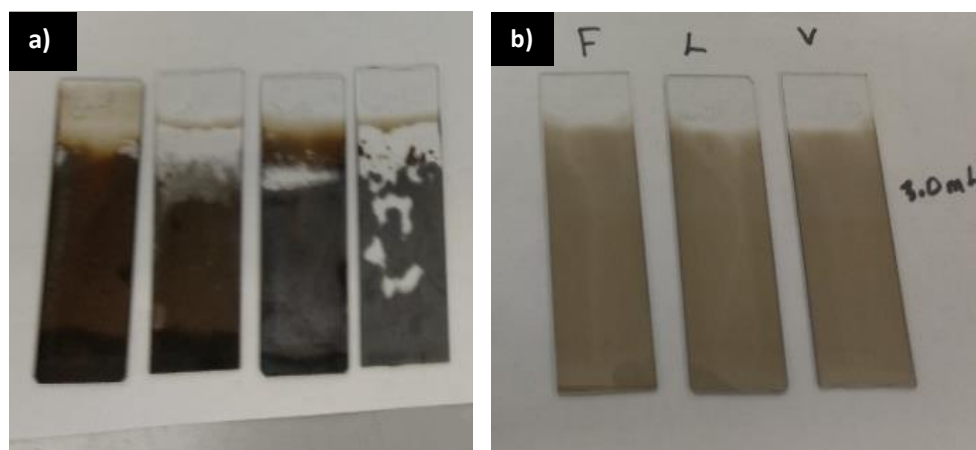


Figura 7. Fotografías de las películas después del tratamiento térmico: a) películas deterioradas, b) películas homogéneas con la formulación establecida con 3 mL de TEA.

Por estas razones, se estableció la formulación que se encuentra en la Tabla 4, es importante señalar que las películas después de ser depositadas se sometieron a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas 200, 300 y 400 °C por 2 horas. Lo cual se expresa con mayor detalle en la siguiente sección, con el artículo publicado en la revista *Materials Science in Semiconductor Processing*, y se puede encontrar de la siguiente manera:

M. Martínez-Gil, D. Cabrera-German, M.I. Pintor-Monroy, J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, W. De la Cruz, M.A. Quevedo-Lopez, R. Pérez-Salas, M. Sotelo-Lerma, Effect of annealing temperature on the thermal transformation to cobalt oxide of thin films obtained via chemical solution deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104825>.

Tabla 4. Formulación películas delgadas de Co_3O_4 a 65 °C durante 1 h.

Precursor	Volumen (mL)
CoSO_4 (0.1 M)	10
Trietanolamina (3.75 M)	3
Agua destilada	87

4.3 Resultados y discusiones

Materials Science in Semiconductor Processing 107 (2020) 104825



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/mssp>



Effect of annealing temperature on the thermal transformation to cobalt oxide of thin films obtained via chemical solution deposition

M. Martínez-Gil^{a,*}, D. Cabrera-German^a, M.I. Pintor-Monroy^b, J.A. García-Valenzuela^{c,d}, M. Cota-Leal^c, W. De la Cruz^f, M.A. Quevedo-Lopez^{b,a}, R. Pérez-Salas^e, M. Sotelo-Lerma^{a,**}

^a Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000, Hermosillo, Mexico

^b Department of Materials Science and Engineering, University of Texas at Dallas, 800 West Campbell Road, Richardson, TX, 75080, United States

^c SMARTER-Lab Nucleus for Research & Divulgation, A.C., Blvd. Eusebio Francisco Kino No. 848, C.P. 83150, Hermosillo, Sonora, Mexico

^d Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000, Hermosillo, Mexico

^e Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apartado Postal 5-088, Hermosillo, Sonora, 83190, Mexico

^f Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN), Universidad Nacional Autónoma de México, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, Baja California, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Thin films
Spinel cobalt oxide
p-type
XPS
Band diagram
Chemical solution deposition

ABSTRACT

An ammonia-free chemical solution deposition formulation is employed to synthesize cobalt hydroxide thin films. The films are subsequently annealed at different temperatures to obtain cobalt oxide (Co₃O₄). The reaction solution is composed solely of cobalt sulfate and triethanolamine. The annealing temperature has a strong effect on the properties of thin films. X-ray diffraction shows that the films are amorphous despite the thermal treatment; the morphology for both as-deposited and annealed films are found to be homogeneous, compact, with no evident changes. X-ray photoelectron spectroscopy reveals that the as-deposited thin films are mainly composed of cobalt hydroxide. After annealing, the films transform into cobalt oxide (Co₃O₄) thin films. The optical spectra confirm the X-ray photoelectron spectra, due to the appearance of characteristic features of Co₃O₄ on both characterization methods. The energy band gap is estimated to lie between 2.1 and 3.0 eV. The resistivity of the annealed films ranges from 4.29×10^3 to 1.46×10^4 Ω·cm. Finally, with the work function and ionization energy, we propose an experimental band diagram as a function of annealing temperature, showing a p-type nature for the cobalt oxide films.

1. Introduction

Cobalt oxides are attractive materials due to their different oxidation states and the existence of compounds such as cobalt(II) oxide (CoO), with a rock salt structure, and spinel cobalt(II, III) oxide (Co₃O₄), with a mixed Co²⁺ and Co³⁺ valence state and a cubic structure, that are oxides abundant in nature [1–3]. Among the two well-known cobalt oxides, Co₃O₄ is the most stable cobalt oxide; possessing a p-type conductivity [2], a tunable optical energy bandgap (E_g) from 1.5 to 2.5 eV [4], also showing electrochromic [5], magnetic [6], catalytic [7], and supercapacitive properties [8]. The previously mentioned characteristics make Co₃O₄ suitable for applications in gas sensors [9], smart windows [10], storage energy devices [11], supercapacitors [12], and photovoltaic devices [13]. Additionally, in recent years, Co₃O₄ has been used as a

hole transport layer (HTL) in solar cells that are based on hybrid perovskites [14]. Another important aspect is that Co₃O₄ thin films can be obtained by both physical and chemical routes. Physical methods include sputtering [15], pulsed laser deposition [13], and e-beam evaporation [16]; while chemical methods involve chemical vapor deposition (CVD) [17], atomic layer deposition (ALD) [3], spray pyrolysis [2], sol-gel [18], successive ionic layer adsorption reaction (SILAR) [19], and chemical solution deposition (better known as chemical bath deposition, CBD) [20]. The advantages that chemical routes provide are a technically simple process, deposition in large areas, and low reaction temperature [21–23].

Despite that chemical solution deposition is an economical and versatile method for thin film deposition, to the knowledge of the authors, reports of chemical solution deposition of Co₃O₄ thin films are

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: miguelmartinez1018@hotmail.com (M. Martínez-Gil), msotelo@guaymas.uson.mx (M. Sotelo-Lerma).

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104825>

Received 13 August 2019; Received in revised form 29 October 2019; Accepted 5 November 2019
1369-8001/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Capítulo 5. Avance en Diferentes Investigaciones

5.1 Introducción del Capítulo

Este capítulo tiene como objetivo mostrar los avances realizados en diversos trabajos, principalmente en la síntesis de películas de óxido de vanadio, óxido de hierro dopado con vanadio y la incorporación de películas de óxido de cobalto en un dispositivo electrónico. Donde cada tema tiene propósitos diferentes debido a la naturaleza de cada investigación. Sin embargo, servirán como base para futuros trabajos.

El capítulo será desarrollado en el siguiente orden: primero se hablará sobre la síntesis de óxido de vanadio y la formulación preliminar establecida. Después, se discutirá la incorporación de vanadio sobre películas de óxido de hierro y, por último, se presentará la proposición del desarrollo de un dispositivo electrónico incorporando películas de óxido de cobalto.

5.2 Síntesis de Óxido de Vanadio

Para poder crecer películas delgadas de óxido de vanadio (VO_x) empleando la técnica de DBQ, hubo una revisión bibliográfica previa, llegando a la conclusión de que existen pocos reportes en la literatura por esta técnica en solución. A pesar de eso, se tomó como base un reporte de una síntesis de películas de óxido de vanadio sobre un sustrato de acero, donde utilizaron los precursores hidróxido de sodio (NaOH) y oxisulfato de vanadio (VOSO_4) [8], los autores no mencionan los parámetros utilizados en su síntesis. Por lo tanto, se variaron parámetros para poder reproducir películas de óxido de vanadio, tales como temperatura de reacción, el tiempo de depósito y la concentración de NaOH .

En la Tabla 5 se encuentran los parámetros base de los experimentos en la síntesis de películas de óxido de vanadio.

Tabla 5. Información sobre la síntesis de las películas de VO_x

Precusores y condiciones
10 mL de VOSO ₄ (0.1 M)
1-10 mL NaOH 0.1 M
80-89 mL de Agua destilada
Tiempo de depósito: 1-4 h
Temperatura de reacción: 60-80 °C

Durante la síntesis de estas películas, fue claro que la precipitación homogénea prevalecía durante la reacción, esto tenía como consecuencia una pobre adherencia y no homogénea en la formación de la película, este comportamiento se puede ver en la Figura 8. Sin embargo, debido a los resultados preliminares las películas no se caracterizaron de manera óptica, eléctrica, química o morfológica.



Figura 8. Películas preliminares de VO_x obtenidos por DBQ.

5.3 Óxido de Hierro dopado con Vanadio ($\text{FeO}_x\text{:V}$)

Para hacer posible estos experimentos se reprodujeron películas de óxido de hierro por DBQ del trabajo de tesis de licenciatura de Jesús Lorenzo Fuentes Ríos, donde estableció una formulación que consiste en una semilla de oxihidróxido hierro y posteriormente el crecimiento de películas de hidróxido de hierro que son sometidas a un tratamiento térmico para ser transformadas en películas de óxido de hierro [77].

La intención sintetizar el óxido de hierro dopado con vanadio es cambiar la conductividad tipo-*n* del óxido de hierro a tipo-*p* incorporando vanadio, esto debido a que existen diferentes reportes del cambio de conductividad del óxido de hierro al ser dopadas con diferentes metales de transición como el cobre [78][79][80]. Además, que las películas de óxido de hierro sin dopar presentaban una morfología adecuada para incorporar otro material, en la Figura 9 se muestra la morfología de la superficie de una película de FeO_x sin dopar.

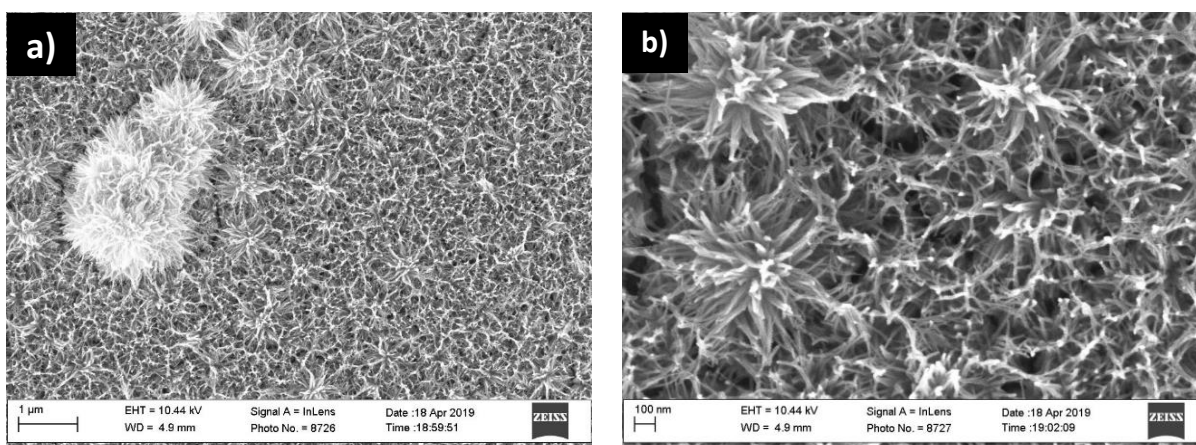


Figura 9. Micrografías de las películas de FeO_x sin dopar: a) 100 KX, b) 350 KX.

Durante las pruebas para dopar las películas de FeO_x , se tomaron las películas post-depósito establecida por Jesús Lorenzo Fuentes Ríos [77], se efectuaron ensayos de diferentes formas como la inmersión de las películas en una solución de VOSO_4 a temperatura ambiente durante diferentes tiempos (6, 12, 24 y 48 h) para inducir a un intercambio iónico. Por otro lado, se utilizó una metodología de síntesis diferente, para intentar el dopado haciendo uso de un equipo SILAR hecho en casa, donde la metodología consistió en la inmersión de una película de FeO_x en un vaso precipitado con una solución de VOSO_4 durante 10 s, posteriormente una inmersión en un vaso precipitado con agua destilada para enjuagar la

película delgada de FeO_x , este proceso se repitió durante 100, 200, 300 y 400 ciclos. En la Figura 10 se muestra un diagrama esquemático del experimento.

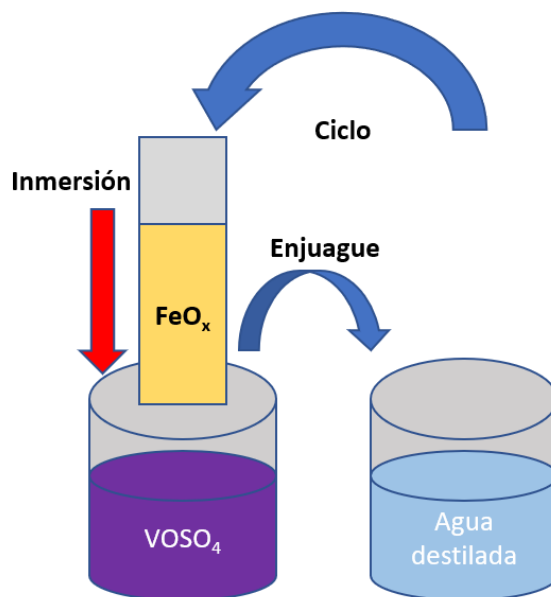


Figura 10. Esquema del experimento de inmersión de la película de FeO_x en una solución de VOSO_4 .

Posteriormente de los dos experimentos con la solución VOSO_4 , las películas se secaron y fueron sometidas a un tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas. Con la finalidad de comprobar el dopaje en las películas de FeO_x con vanadio, las muestras fueron analizadas químicamente por XPS con una fuente monocromática de $\text{Al K}\alpha_1$ de la compañía Specs y un analizador Phoibos Wal.

5.3.1 Resultados Preliminares de $\text{FeO}_x\text{:V}$

Los análisis que se obtuvieron en las primeras caracterizaciones en el análisis de XPS fue posible observar las señales correspondientes a vanadio, hierro, oxígeno y carbono.

En la figura se muestran los espectros generales de FeO_x dopadas con vanadio, que a su vez fueron sometidas a un tratamiento térmico previamente, donde es posible observar las señales

características para O 1s, C 1s, Fe 2p y V 2p [81] [82].

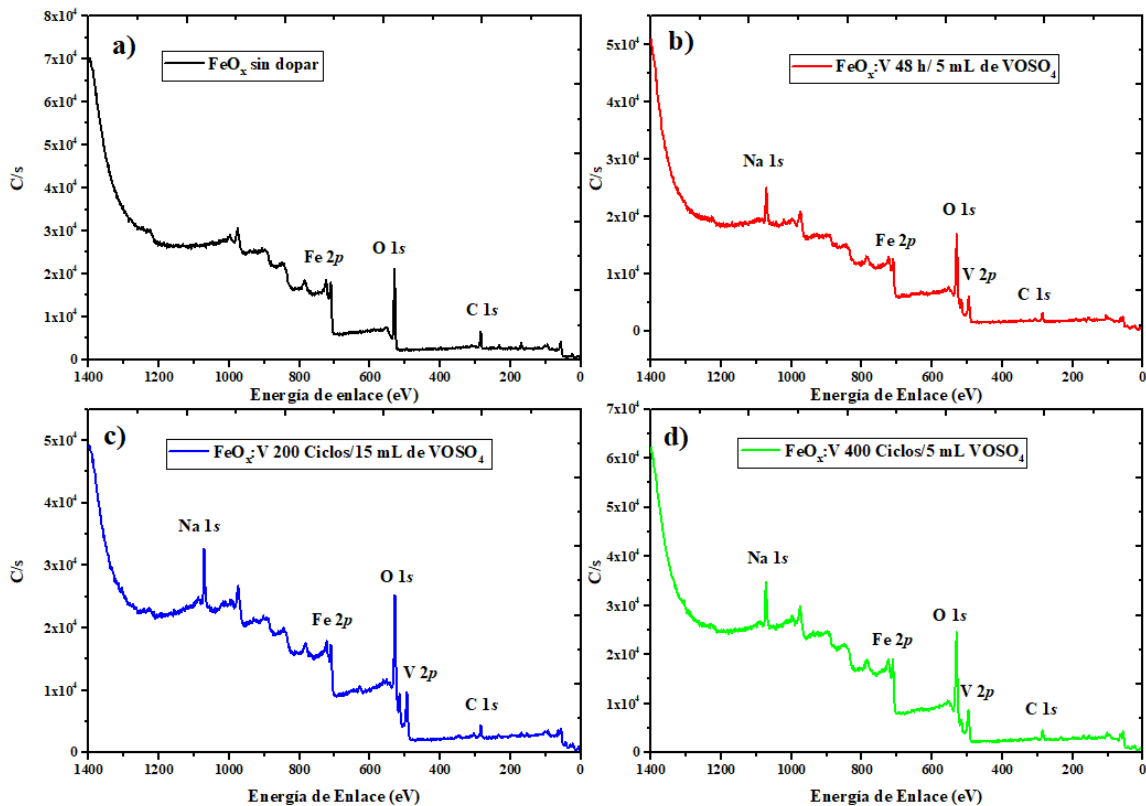


Figura 11. Espectros de baja resolución de XPS de las muestras de FeO_x con diferentes parámetros: a) FeO_x sin dopar, b) $\text{FeO}_x:\text{V}$ a 48 h con 5 mL de VOSO_4 , c) $\text{FeO}_x:\text{V}$ a 200 ciclos con 15 mL de VOSO_4 , c) $\text{FeO}_x:\text{V}$ a 400 ciclos con 5 de mLVOSO_4 .

Estos espectros demuestran que todos los métodos previos son favorables para la incorporación de vanadio sobre la película base de FeO_x , y esto se puede deber a la morfología que presentan las películas de FeO_x (Figura 9). Es necesario seguir analizando estas muestras de manera óptica, eléctrica, y estructural para ver cómo afecta el vanadio en las diferentes propiedades del FeO_x . Esto da pie a incorporar otros metales, como cobre, níquel o cobalto en las películas de FeO_x y ver si es posible conseguir un cambio en su tipo de conductividad.

5.4 Integración de las películas delgadas de Co_3O_4 en un dispositivo electrónico

Para la integración de las películas de Co_3O_4 en un dispositivo, se realizó una estancia de investigación en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM en las instalaciones de la Unidad de Nanofabricación. El objetivo el desarrollo de un transistor de película delgada (TFT por siglas en inglés) [83], se utilizó las películas de Co_3O_4 como capa activa. Donde se utilizó la tecnología de fotolitografía durante la fabricación del dispositivo [84]. Además, para la síntesis de las películas se tomó como base la formulación de la Tabla 4.

En el primer paso es necesario crear los patrones de la compuerta (Gate) del transistor que es un material conductor, en este caso se eligió al óxido de estaño indio (ITO por sus siglas en inglés). Sin embargo, es necesario depositar este material sobre un sustrato de vidrio con la técnica de pulverización catódica a partir de un blanco de ITO.

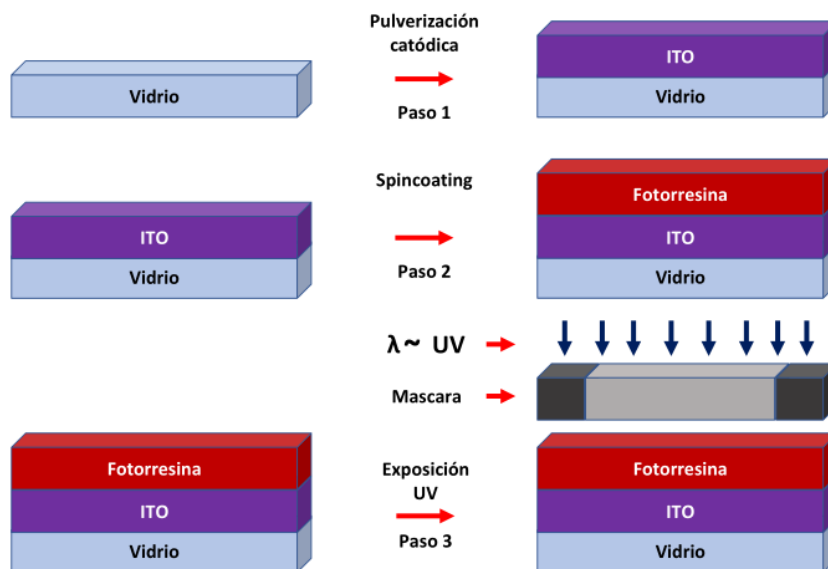


Figura 12. Diagrama esquemático no. 1 de los pasos para fabricación de un dispositivo con fotolitografía.

Para crear los patrones en la película de ITO es necesario depositar una película de fotorresina la cual es sensible a la luz UV, esta película es depositada por spin-coating, posteriormente esta fotorresina es expuesta a luz UV sobre una máscara que ayudara a la creación de los patrones deseados. Después de ser expuestas sobre luz UV (Figura 13). La fotorresina es

expuesta a un revelador químico en solución en la campana de bases, seguido de un ataque con un agente químico favorable para desbastar favorablemente al material en la campana de ácidos Figura 14a, en el caso del ITO se utilizó ácido clorhídrico HCl diluido en agua con cierta relación. Además, antes del ataque químico se coloca zinc metálico en polvo, el cual ayuda a acelerar la reacción. Este proceso se lleva a cabo alrededor de 1 min.

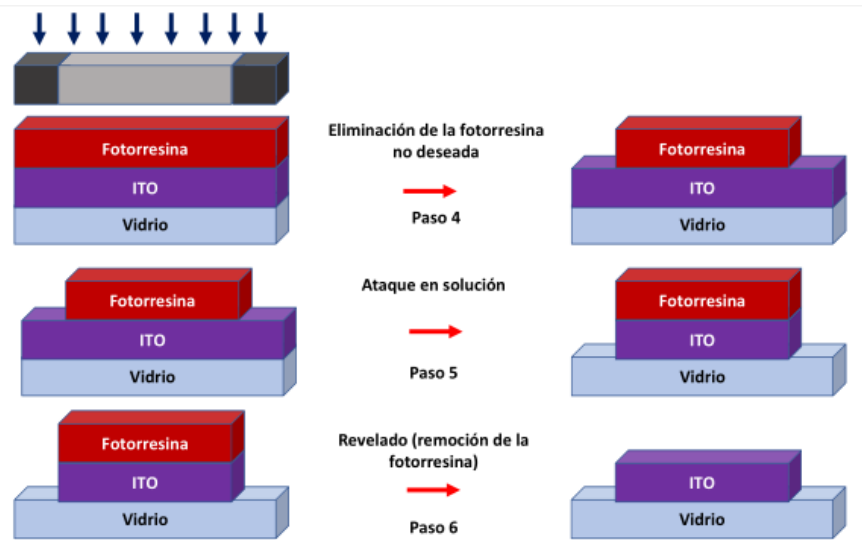


Figura 13. Diagrama esquemático no. 2 de los pasos para fabricación de un dispositivo con fotolitografía.

Por último, se remueve la fotorresina restante con acetona, y el proceso se corrobora con un microscopio óptico para verificar la formación de los patrones deseados Figura 14b.

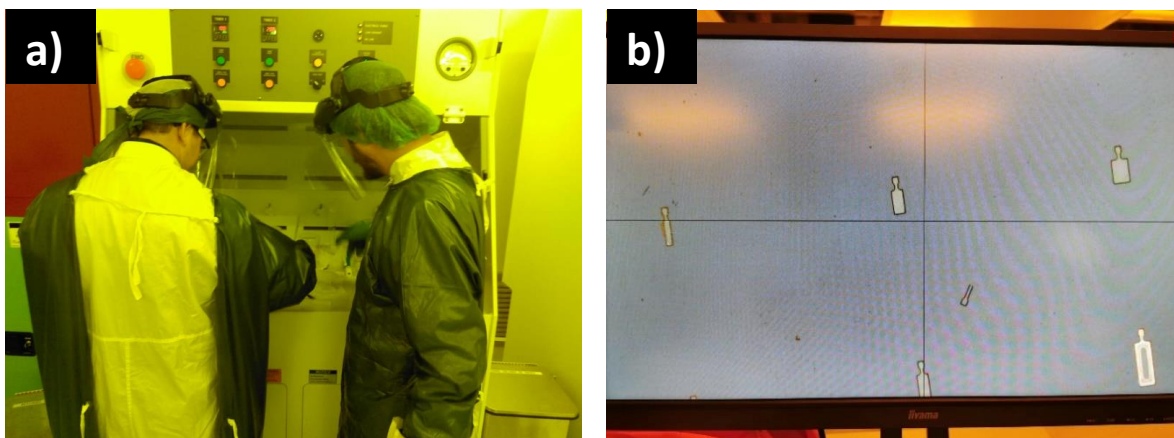


Figura 14. Formación de compuertas a través de ataque químico vía húmeda: a) Campana de ácidos de la Unidad de Nanofabricación del CNyN, imagen de la formación de compuertas vistas a través de un microscopio óptico.

Ya con la formación de la compuerta, se depositó sobre los patrones formados una película de alúmina (Al_2O_3) por la técnica de deposición por capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés) en el rango de 20-25 nm.

Seguido de esto, se depositó la película del semiconductor óxido de cobalto y es sujeto al tratamiento térmico establecido previamente, posteriormente del depósito del semiconductor se agrega una película protectora de un polímero (Parileno) el cual se depositó por la técnica de deposición por vapor químico (CVD por sus siglas en inglés), este paso se muestra en la Figura 15.

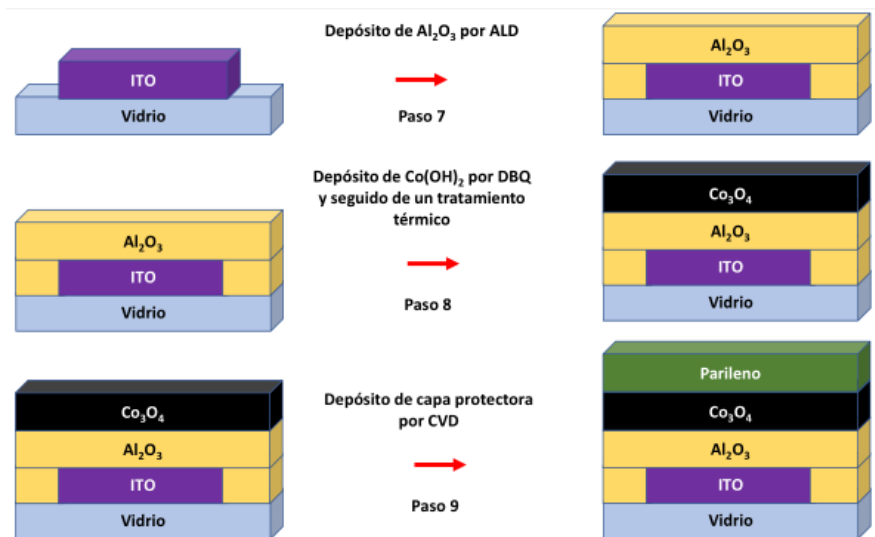


Figura 15. Diagrama esquemático no. 3 de los pasos para fabricación de un dispositivo con fotolitografía.

A partir de aquí se da inicio a decapar ciertas áreas de parileno y del semiconductor siguiendo el orden de la secuencia de los pasos de la fotolitografía, finalizar las etapas de decapado de cada capa de interés el dispositivo se puede ver de manera esquemática como la Figura 16.

Después de esto se deben depositar los contactos superiores que formarán el drenaje y la fuente, que a su vez también serán decapados para formar ciertos patrones deseados con el apoyo de una alineadora. Sin embargo, la fabricación del dispositivo se quedó en la etapa de depositar la capa protectora de parileno. Por lo tanto, no fue posible la terminación ni la evaluación del dispositivo.

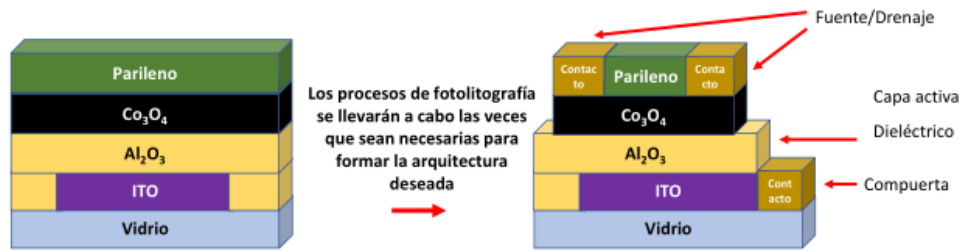


Figura 16. Representación esquemática del dispositivo terminado.

Capítulo 6. Conclusiones, Perspectivas y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

Se sintetizaron óxidos semiconductores tipo-*p*, a través del método en solución depósito en baño químico. Destacando el establecimiento de las formulaciones libres de amonio para películas delgadas de NiO y Co₃O₄. Además, se modularon las propiedades de las películas, en función de la temperatura de un tratamiento térmico. Además, este proceso ayudó en ambas formulaciones a la transformación de una fase de hidróxido metálico a un óxido metálico, lo cual provee una ventaja, al existir la posibilidad de tener dos materiales diferentes a través del uso de la técnica DBQ, y subsecuentemente de un proceso de calentamiento.

Respecto al óxido de níquel, fue posible modular las propiedades ópticas, eléctricas y su composición química al aplicar el tratamiento térmico e inducir la cristalización de las películas.

En la síntesis del óxido de cobalto se modularon también ciertas características, al ser tratadas térmicamente, lo cual tuvo un impacto en las propiedades ópticas, eléctricas y composición química de las películas. Esto puede ser de gran interés, ya que es posible variar ciertos parámetros para lograr las propiedades adecuadas en alguna aplicación.

Asimismo, se elaboró un diagrama de bandas experimental para ambos materiales, donde se confirmó la conductividad tipo-*p* para el NiO y Co₃O₄. Lo cual es de suma importancia durante el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Por otro lado, en las investigaciones parciales como la síntesis de películas de V₂O₅, FeO_x:V y la integración de las películas de Co₃O₄ en un dispositivo electrónico. Se encontró que los resultados son prometedores para continuar con ellos posteriormente, ya que el tiempo tiene un papel importante para poder concluirlos. En el caso de la síntesis de películas de V₂O₅ es necesario determinar las condiciones adecuadas para la formación homogénea de las películas, mientras tanto en las películas FeO_x:V es indispensable caracterizar el material, y posteriormente corroborar la naturaleza de la conductividad eléctrica. Por último, en la elaboración de un dispositivo electrónico basado en Co₃O₄ es primordial invertir más tiempo durante las etapas del proceso de fotolitografía.

6.2 Perspectiva y Recomendaciones

La búsqueda de nuevos materiales y rutas de obtención de los ya existentes motiva a que se continúe investigando en estas áreas de interés. Además, de tratar de implementar estos materiales en la fabricación de una aplicación. En base a esto se proponen estos puntos como trabajos futuros:

- Incorporar las películas delgadas de NiO y Co₃O₄ como HTL en celdas solares.
- Introducir estas películas delgadas en dispositivos como un transistor TFT.
- Evaluar las propiedades capacitivas de los materiales NiO y Co₃O₄.
- Sintetizar las películas de NiO y Co₃O₄ sobre sustratos flexibles.
- Establecer una síntesis para formar una aleación de óxido de níquel y óxido de cobalto (Ni_yCo_xO₄), con el objetivo de modular la composición química y a su vez presenten un cambio en sus propiedades optoelectrónicas del material ternario.
- Complementar y profundizar la caracterización de las películas óxido de hierro dopadas con vanadio.
- Determinar los parámetros para decapar las películas de Co₃O₄ en los procesos de fotolitografía.
- Homogeneizar el depósito de las películas de VO_x.
- Caracterizar las películas de FeO_x:V para verificar si es un dopado de un material o un material ternario, de igual forma evaluar las propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y morfológicas.

Referencias

- [1] D.C. Gernes, G.A. Lorenz, G.H. Montillon, Single Metal Deposition of Copper, Cadmium, Zinc and Nickel from Thiosulfate Solutions, *Trans. Electrochem. Soc.* 77 (1940) 177. <https://doi.org/10.1149/1.3521196>.
- [2] M Kawasaki; T Makino, Special issue on oxide semiconductors, Bristol, 2005.
- [3] V.C. Anitha, A.N. Banerjee, S.W. Joo, Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7495–7536. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9303-7>.
- [4] H. Jadhav, S. Suryawanshi, M.A. More, S. Sinha, Pulsed laser deposition of tin oxide thin films for field emission studies, *Appl. Surf. Sci.* 419 (2017) 764–769. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.020>.
- [5] V. Kabra, L. Aamir, M.M. Malik, Low cost, p-ZnO/n-Si, rectifying, nano heterojunction diode: Fabrication and electrical characterization, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 2216–2221. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.230>.
- [6] A. Sudha, S.L. Sharma, A.N. Gupta, Achieving sensitive and stable indium oxide thin films for gamma radiation monitoring, *Sensors Actuators A Phys.* 285 (2019) 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.10.015>.
- [7] J. Wang, Q. Zhang, X. Li, D. Xu, Z. Wang, H. Guo, K. Zhang, Three-dimensional hierarchical Co₃O₄/CuO nanowire heterostructure arrays on nickel foam for high-performance lithium ion batteries, *Nano Energy.* 6 (2014) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.02.012>.
- [8] B. Pandit, D.P. Dubal, B.R. Sankapal, Large scale flexible solid state symmetric supercapacitor through inexpensive solution processed V₂O₅ complex surface architecture, *Electrochim. Acta.* 242 (2017) 382–389. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.010>.
- [9] S.G. Kandalkar, D.S. Dhawale, C.-K. Kim, C.D. Lokhande, Chemical synthesis of

- cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application, *Synth. Met.* 160 (2010) 1299–1302. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.04.003>.
- [10] K. Wang, P. Shen, M. Li, S. Chen, M. Lin, P. Chen, T. Guo, Low-Temperature Sputtered Nickel Oxide Compact Thin Film as, (2014). <https://doi.org/10.1021/am503610u>.
- [11] Junqiao Wu, Jinbo Cao, Wei-Qiang Han, Anderson Janotti, Ho-Cheol Kim, *Functional Metal Oxide Nanostructures*, Springer New York, New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9931-3>.
- [12] S. BR, J. XR, Effect of Calcination Time on Structural, Optical and Antimicrobial Properties of Nickel Oxide Nanoparticles, *J. Theor. Comput. Sci.* 03 (2016). <https://doi.org/10.4172/2376-130X.1000149>.
- [13] I. Porqueras, E. Bertran, Electrochromic behaviour of nickel oxide thin films deposited by thermal evaporation, *Thin Solid Films.* 398–399 (2001) 41–44. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01301-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01301-3).
- [14] S.U. Mutkule, S.T. Navale, V. V. Jadhav, S.B. Ambade, M. Naushad, A.D. Sagar, V.B. Patil, F.J. Stadler, R.S. Mane, Solution-processed nickel oxide films and their liquefied petroleum gas sensing activity, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 2008–2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.037>.
- [15] M. Ghougali, O. Belahssen, A. Chala, Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Nanostructure Thin Film, *J. Nano- Electron. Phys.* 8 (2016) 04059-1-04059-4. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04059](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04059).
- [16] R. Sharma, A.D. Acharya, S.B. Shrivastava, T. Shripathi, V. Ganesan, Preparation and characterization of transparent NiO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Optik (Stuttg).* 125 (2014) 6751–6756. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.07.104>.
- [17] O.A. Hammadi, M.K. Khalaf, F.J. Kadhim, Fabrication of UV photodetector from nickel oxide nanoparticles deposited on silicon substrate by closed-field unbalanced dual magnetron sputtering techniques, *Opt. Quantum Electron.* 47 (2015) 3805–

3813. <https://doi.org/10.1007/s11082-015-0247-6>.

- [18] J. Wang, X. Wei, P. Wangyang, Gas-Sensing Devices Based on Zn-Doped NiO Two-Dimensional Grainy Films with Fast Response and Recovery for Ammonia Molecule Detection, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 461. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1170-2>.
- [19] A.A. Yadav, U.J. Chavan, Influence of substrate temperature on electrochemical supercapacitive performance of spray deposited nickel oxide thin films, *J. Electroanal. Chem.* 782 (2016) 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.006>.
- [20] R.-T. Wen, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Electrochromic nickel oxide films and their compatibility with potassium hydroxide and lithium perchlorate in propylene carbonate: Optical, electrochemical and stress-related properties, *Thin Solid Films.* 565 (2014) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.004>.
- [21] M.D. Irwin, D.B. Buchholz, A.W. Hains, R.P.H. Chang, T.J. Marks, p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105 (2008) 2783–2787. <https://doi.org/10.1073/pnas.0711990105>.
- [22] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 75–81. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.230>.
- [23] M.-Y. Cheng, Y.-S. Ye, T.-M. Chiu, C.-J. Pan, B.-J. Hwang, Size effect of nickel oxide for lithium ion battery anode, *J. Power Sources.* 253 (2014) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.037>.
- [24] No Title, (n.d.).
- [25] Busqueda de reporte de óxido de níquel por depósito baño en químico, (n.d.).
- [26] O.T. Films, *Technica Notes*, 137 (1990) 12–13.

- [27] A.J. Varkey, A.F. Fort, Solution growth technique for deposition of nickel oxide thin films, 235 (1993) 47–50.
- [28] B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, I. Grozdanov, A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films, (2000).
- [29] J.L. Gunjekar, A.M. More, C.D. Lokhande, Chemical deposition of nanocrystalline nickel oxide from urea containing bath and its use in liquefied petroleum gas sensor, 131 (2008) 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.11.042>.
- [30] X.H. Huang, J.P. Tu, Z.Y. Zeng, J.Y. Xiang, X.B. Zhao, Nickel Foam-Supported Porous NiO \AA Ag Film Electrode for Lithium-Ion Batteries, (2008) 438–441. <https://doi.org/10.1149/1.2904878>.
- [31] M.A. Vidales-Hurtado, A. Mendoza-Galván, Optical and structural characterization of nickel oxide-based thin films obtained by chemical bath deposition, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.036>.
- [32] U.M. Patil, R.R. Salunkhe, K. V Gurav, C.D. Lokhande, Applied Surface Science Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application, 255 (2008) 2603–2607. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.192>.
- [33] H. Liu, X. Wu, B. Yang, Z. Li, L. Lei, X. Zhang, Electrochimica Acta Three-Dimensional Porous NiO Nanosheets Vertically Grown on Graphite Disks for Enhanced Performance Non-enzymatic Glucose Sensor, Electrochim. Acta. 174 (2015) 745–752. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.062>.
- [34] H.A.S.Y. Lye, S.M.I. Asshari, B.Y.A. Manap, Gamma radiation induced nickel oxide / reduced graphene oxide nanoflowers for improved dye-sensitized solar cells, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29 (2018) 9643–9651. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9000-9>.
- [35] H. Yang, J. Yu, H. Jin, R. Hyun, J. Boo, Applied Surface Science Improved electrochromic properties of nanoporous NiO film by NiO flake with thickness controlled by aluminum, 461 (2018) 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.231>.

- [36] M.R.D.A.M.P. Mitra, Influence of Cu incorporation on ionic conductivity and dielectric relaxation mechanism in NiO thin films synthesized by CBD, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 1216–1231. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8024-x>.
- [37] K. Heinz, L. Hammer, Epitaxial cobalt oxide films on Ir(100)—the importance of crystallographic analyses, *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013) 173001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/17/173001>.
- [38] M. Patel, M. Kumar, H.-S. Kim, W.-H. Park, E.H. Choi, J. Kim, Reactive sputtering growth of Co₃O₄ thin films for all metal oxide device: a semitransparent and self-powered ultraviolet photodetector, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 74 (2018) 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.018>.
- [39] S. Gopinath, G. Kumar, S. Narayanan, C. Ragupathi, S. Shravan Kumar, K. Sivakumar, K. Saravanan, S. Ambika, Improved catalytic performance of cobalt oxide for selective oxidation of benzyl alcohol, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 520. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0549-6>.
- [40] W.L. Roth, The magnetic structure of Co₃O₄, *J. Phys. Chem. Solids.* 25 (1964) 1–10. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90156-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90156-8).
- [41] T. YOSHINO, N. BABA, K. YAMAGA, ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF COBALT OXIDE THIN FILM ON ITO, in: *Adv. Mater.* '93, Elsevier, 1994: pp. 371–374. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8380-7.50091-2>.
- [42] P. Bhojane, S. Sen, P.M. Shirage, Enhanced electrochemical performance of mesoporous NiCo₂O₄ as an excellent supercapacitive alternative energy storage material, *Appl. Surf. Sci.* 377 (2016) 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.167>.
- [43] C. Tannous, R.L. Comstock, *Magnetic Information-Storage Materials*, in: *Springer Handb. Electron. Photonic Mater.*, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 1–1. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_49.
- [44] L.D. Kadam, P.S. Patil, Step potential analysis of cobalt oxide-based electrochromic

- devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 70 (2001) 15–23.
[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00404-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00404-9).
- [45] J. Wöllenstein, M. Burgmair, G. Plescher, T. Sulima, J. Hildenbrand, H. Böttner, I. Eisele, Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures, *Sensors Actuators B Chem.* 93 (2003) 442–448.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00168-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00168-0).
- [46] A.E. Shalan, T. Oshikiri, S. Narra, M.M. Elshanawany, K. Ueno, H.P. Wu, K. Nakamura, X. Shi, E.W.G. Diau, H. Misawa, Cobalt Oxide (CoO_x) as an Efficient Hole-Extracting Layer for High-Performance Inverted Planar Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 33592–33600.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b10803>.
- [47] B. Kupfer, K. Majhi, D.A. Keller, Y. Bouhadana, S. Rühle, H.N. Barad, A.Y. Anderson, A. Zaban, Thin Film Co₃O₄/TiO₂ Heterojunction Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1401007. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401007>.
- [48] a Varkey, a Fort, A chemical method for preparation of cobalt oxide thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 31 (1993) 277–282. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(93\)90058-B](https://doi.org/10.1016/0927-0248(93)90058-B).
- [49] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, I.P. Address, Electroless deposition of CoO thin films, 533 (n.d.).
- [50] B. Pejova, A. Isahi, M. Najdoski, I. Grozdanov, Fabrication and characterization of nanocrystalline cobalt oxide thin films, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 161–170.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00479-7](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00479-7).
- [51] X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.H. Huang, X.L. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, Enhanced electrochromics of nanoporous cobalt oxide thin film prepared by a facile chemical bath deposition, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1815–1818.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.09.025>.
- [52] H. Shim, V.R. Shinde, H. Jin, Y. Sung, W. Bae, Porous cobalt oxide thin films from low temperature solution phase synthesis for electrochromic electrode, 516 (2008)

8573–8578. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.055>.

- [53] S.G. Kandalkar, J.L. Gunjekar, C.D. Lokhande, O.S. Joo, Synthesis of cobalt oxide interconnected flacks and nano-worms structures using low temperature chemical bath deposition, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 594–598. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.095>.
- [54] C.W. Kung, C.Y. Lin, T.J. Li, R. Vittal, K.C. Ho, Synthesis of Co₃O₄ thin films by chemical bath deposition in the presence of different anions and application to H₂O₂ sensing, *Procedia Eng.* 25 (2011) 847–850. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.208>.
- [55] C. Kung, C. Lin, Y. Lai, R. Vittal, K. Ho, Biosensors and Bioelectronics Cobalt oxide acicular nanorods with high sensitivity for the non-enzymatic detection of glucose, *Biosens. Bioelectron.* 27 (2011) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.06.033>.
- [56] X.H. Huang, J.B. Wu, Y.Q. Cao, Y. Lin, W.W. Zhong, Porous Co₃O₄ / Si Composite Film with Interconnected Network Structure as Anode for Lithium-Ion Batteries, 14 (2019) 1897–1908. <https://doi.org/10.20964/2019.02.64>.
- [57] G.X. Pan, X.H. Xia, F. Cao, J. Chen, Y.J. Zhang, Template-free synthesis of hierarchical porous Co₃O₄ microspheres and their application for electrochemical energy storage, *Electrochim. Acta.* 173 (2015) 385–392. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.078>.
- [58] Y. Liu, Y. Liu, S.H. Cheng, S. Yu, B. Nan, H. Bian, M. Wang, C.Y. Chung, Z. Lu, *Electrochimica Acta* Conformal Coating of Heterogeneous CoO / Co Nanocomposites on Carbon Nanotubes as Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Li-Air Batteries, *Electrochim. Acta.* 219 (2016) 560–567. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.064>.
- [59] E. Turan, E. Zeybekoğlu, M. Kul, Effects of bath temperature and deposition time on Co₃O₄ thin films produced by chemical bath deposition, *Thin Solid Films.* 692 (2019) 137632. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137632>.

- [60] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman, A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides, *J. Raman Spectrosc.* 50 (2019) 1226–1244. <https://doi.org/10.1002/jrs.5616>.
- [61] B.M. Babar, A.A. Mohite, V.L. Patil, U.T. Pawar, L.D. Kadam, P.M. Kadam, P.S. Patil, Sol-gel prepared vanadium oxide for photocatalytic degradation of Methylene Blue dye, *Mater. Today Proc.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.205>.
- [62] K.H. Seng, J. Liu, Z.P. Guo, Z.X. Chen, D. Jia, H.K. Liu, Free-standing V₂O₅ electrode for flexible lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 383–386. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.12.002>.
- [63] M. Yu, X. Liu, Y. Wang, Y. Zheng, J. Zhang, M. Li, W. Lan, Q. Su, Gas sensing properties of p-type semiconducting vanadium oxide nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 9554–9558. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.120>.
- [64] M. Najdoski, V. Koleva, A. Samet, Influence of vanadium concentration and temperature on the preparation of electrochromic thin films of ammonium intercalated vanadium(v) oxide xerogel nanoribbons, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 12536–12545. <https://doi.org/10.1039/C3DT53628A>.
- [65] Z. Liu, H. Zhang, Q. Yang, Y. Chen, Graphene / V₂O₅ hybrid electrode for an asymmetric supercapacitor with high energy density in an organic electrolyte, *Electrochim. Acta.* 287 (2018) 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.212>.
- [66] Y. Li, T. Kunitake, Y. Aoki, Synthesis and Li + Intercalation/Extraction in Ultrathin V₂O₅ Layer and Freestanding V₂O₅ /Pt/PVA Multilayer Films, *Chem. Mater.* 19 (2007) 575–580. <https://doi.org/10.1021/cm0626233>.
- [67] M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna, E. Ameziane, Electrochromism in sputtered V₂O₅ thin films: structural and optical studies, *Thin Solid Films.* 405 (2002) 11–16. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01734-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01734-5).
- [68] P. Srilakshmi, A.U. Maheswari, V. Sajeev, M. Sivakumar, Tuning the optical bandgap of V₂O₅ nanoparticles by doping transition metal ions, *Mater. Today Proc.*

- 18 (2019) 1375–1379. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.603>.
- [69] J. Huotari, J. Lappalainen, J. Eriksson, R. Bjorklund, E. Heinonen, I. Miinalainen, J. Puustinen, A. Lloyd Spetz, Synthesis of nanostructured solid-state phases of V₇O₁₆ and V₂O₅ compounds for ppb-level detection of ammonia, *J. Alloys Compd.* 675 (2016) 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.116>.
- [70] H. Choi, Y.J. Kwon, J. Paik, J.-B. Seol, Y.K. Jeong, p-Type Conductivity of Hydrated Amorphous V₂O₅ and Its Enhanced Photocatalytic Performance in ZnO/V₂O₅/rGO, *ACS Appl. Electron. Mater.* 1 (2019) 1881–1889. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00397>.
- [71] S. Thiagarajan, M. Thaiyan, R. Ganesan, Physical property exploration of highly oriented V₂O₅ thin films prepared by electron beam evaporation, *New J. Chem.* 39 (2015) 9471–9479. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01582K>.
- [72] C. V. Ramana, R.J. Smith, O.M. Hussain, C.M. Julien, Growth and surface characterization of V₂O₅ thin films made by pulsed-laser deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 22 (2004) 2453–2458. <https://doi.org/10.1116/1.1809123>.
- [73] M.S.B. de Castro, C.L. Ferreira, R.R. de Avillez, Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V₂O₅ target at room temperature, *Infrared Phys. Technol.* 60 (2013) 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.03.001>.
- [74] R. Baddour-Hadjean, V. Golabkan, J.P. Pereira-Ramos, A. Mantoux, D. Lincot, A Raman study of the lithium insertion process in vanadium pentoxide thin films deposited by atomic layer deposition, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 631–638. <https://doi.org/10.1002/jrs.893>.
- [75] B. Pandit, D.P. Dubal, P. Gómez-Romero, B.B. Kale, B.R. Sankapal, V₂O₅ encapsulated MWCNTs in 2D surface architecture: Complete solid-state bendable highly stabilized energy efficient supercapacitor device, *Sci. Rep.* 7 (2017) 43430. <https://doi.org/10.1038/srep43430>.
- [76] S. Korkmaz, F.M. Tezel, İ.A. Kariper, Synthesis and Characterization of GO/V₂O₅

Thin Film Supercapacitor, *Synth. Met.* 242 (2018) 37–48.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.05.002>.

- [77] Jesus. Lorenzo. Fuentes-Ríos, Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Óxidos de Hierro por el Método de Deposición en Baño Químico (DBQ), Universidad de Sonora, 2015.
- [78] S. Kobayashi, M. Ichimura, Electrochemical deposition of Cu-doped p-type iron oxide thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018) 105006.
<https://doi.org/10.1088/1361-6641/aad76a>.
- [79] F. Chouikh, Y. Bouzmit, N. Mahamdioua, S.P. Altintas, Pseudo-inversion from n to p conductivity type of sprayed α -hematite films via copper doping, *Mater. Chem. Phys.* 252 (2020) 123205. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123205>.
- [80] A. Šutka, R. Pärna, T. Käämbre, V. Kisand, Synthesis of p-type and n-type nickel ferrites and associated electrical properties, *Phys. B Condens. Matter.* 456 (2015) 232–236. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.09.013>.
- [81] M. Bravo Sanchez, J.A. Huerta-Ruelas, D. Cabrera-German, A. Herrera-Gomez, Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 253–260.
<https://doi.org/10.1002/sia.6124>.
- [82] F. Ureña-Begara, A. Crunteanu, J.-P. Raskin, Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature, *Appl. Surf. Sci.* 403 (2017) 717–727.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>.
- [83] V.K. Khanna, V.K. Khanna, Amorphous Si TFT, *Flex. Electron.* Vol. 2. (2019).
<https://doi.org/10.1088/2053-2563/ab0d18ch1>.
- [84] B.S. Yilbas, A. Al-Sharafi, H. Ali, *Surfaces for Self-Cleaning*, 2019.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814776-4.00003-3>.

Anexos

Producción Científica

Este trabajo de investigación se realizó en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora en Hermosillo, Sonora, México en el periodo de tiempo de agosto de 2016 a julio de 2020.

Los artículos en los que se basa la tesis son los siguientes:

- I. **M. Martínez-Gil**, M.I. Pintor-Monroy, M. Cota-Leal, D. Cabrera-German, A. Garzon-Fontecha, M.A. Quevedo-López, et al., Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films grown by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 72 (2017) 37–45. doi:10.1016/j.mssp.2017.09.021.
- II. **M. Martínez-Gil**, D. Cabrera-German, M.I. Pintor-Monroy, J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, W. De la Cruz, M.A. Quevedo-Lopez, R. Pérez-Salas, M. Sotelo-Lerma, Effect of annealing temperature on the thermal transformation to cobalt oxide of thin films obtained via chemical solution deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104825>.

Publicaciones adicionales no incluidas en la Tesis

El siguiente apartado presenta la enumeración de publicaciones donde el autor participó como coautor, haciendo aportaciones mayormente en la caracterización y síntesis de materiales en la Universidad de Sonora. Donde el autor también trabajo en la revisión, escritura y discusión de cada manuscrito con los demás coautores, estando en todo momento en el proceso de las publicaciones.

- I. J.A. García Valenzuela, D. Cabrera-German, M. Cota-Leal, G. Suárez-Campos, **M. Martínez-Gil**, F. Romo-García, et al., Modulation of argon pressure as an option to control transmittance and resistivity of ZnO:Al films deposited by DC magnetron sputtering: on the dark yellow films at 10⁻⁷ Torr base pressures, *Rev. Mex. Física.* 64 (2018) 566. doi:10.31349/RevMexFis.64.566.

- II. D. Cabrera-German, J.A. García-Valenzuela, **M. Martínez-Gil**, G. Suárez-Campos, Z. Montiel-González, M. Sotelo-Lerma, et al., Assessing the chemical state of chemically deposited copper sulfide: A quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of the amorphous-to-covellite transition phases, *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 281–295. doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.054.
- III. G. Suárez-Campos, D. Cabrera-German, J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, J.L. Fuentes-Ríos, **M. Martínez-Gil**, et al., Controlled synthesis of Mg(OH)₂ thin films by chemical solution deposition and their thermal transformation to MgO thin films, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2019.02.093.
- IV. D. Cabrera-German, J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, **M. Martínez-Gil**, R. Aceves, M. Sotelo-Lerma, Detailed characterization of good-quality SnS thin films obtained by chemical solution deposition at different reaction temperatures, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 89 (2019) 131–142. doi:10.1016/j.mssp.2018.09.009.
- V. M. Cota-Leal, D. Cabrera-German, M. Sotelo-Lerma, **M. Martínez-Gil**, J.A. García-Valenzuela, Highly-transparent and conductive CuI films obtained by a redirected low-cost and electroless two-step route: Chemical solution deposition of CuS₂ and subsequent iodination, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 95 (2019) 59–67. doi:10.1016/j.mssp.2019.02.016.
- VI. J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, D.O. Corona-Martínez, M.R. Baez-Gaxiola, **M. Martínez-Gil**, M. Sotelo-Lerma, D. Cabrera-German, On the Adherence of Chemically Deposited CdS Films to Common Inorganic Substrates: Effect of Cd²⁺ Concentration in Solution, Substrate Surface Chemistry, and Reaction Temperature, *ChemistrySelect.* 4 (2019) 1650–1665. doi:10.1002/slct.201803033.
- VII. M. Cota-Leal, J.A. García-Valenzuela, D. Cabrera-German, **M. Martínez-Gil**, E. Paredes-Sotelo, M. Sotelo-Lerma, Synthesis of CH₃NH₃PbI₃-Cl perovskite by the three-step route consisting of chemical solution deposition followed by gas–solid reaction transformations: Film quality and photodetector performance evaluation, *Org. Electron.* 73 (2019) 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.049>.

Participación de congresos

Se hizo presencia en diversos congresos nacionales e internacionales presentando trabajos en modalidad oral y de poster, la siguiente lista muestra las participaciones:

- Materiales emergentes para generación de energía eléctrica a través de dispositivos fotovoltaicos, Segunda Jornada Académica de Ingeniería Mecatrónica (ITSON), Cd. Obregón, Sonora, 25 de marzo 2019 (**Oral**).
- Películas delgadas de sulfuro de cobre zinc (CuZnS) crecidas por el método SILAR, XIII Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales, Hermosillo, Sonora, México del 3 al 5 de abril de 2019 (**Poster**).
- Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films deposited by chemical bath deposition, XXIII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales, Hermosillo, Sonora, del 28 al 30 de noviembre de 2018.
- Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films deposited by chemical bath deposition, XXVII International Materials Research Congress, 21 de agosto de 2018, Cancun, Mexico (**Oral**).
- Materiales que son la Clave para el Desarrollo de la Tecnología Transparente, Simposio Oneplay 2018, (Instituto Tecnológico de Huatabampo), Huatabampo, Sonora, noviembre 2018 (**Oral**).
- Películas de sulfuro de zinc obtenidas por el método Successive Ionic Layer Adsorption Reaction, XXII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales, Hermosillo, Sonora, México del 22 al 24 de noviembre 2017 (**Poster**).
- Equipos y técnicas de obtención de materiales semiconductores enfocado a la ingeniería, Oneplay 2017, (Instituto Tecnológico de Huatabampo), Huatabampo, Sonora, octubre 2017 (**Oral**).
- Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido de cobre por deposición en baño químico, XXII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales, Hermosillo, Sonora, México del 22 al 24 de noviembre 2017(**Poster**).
- Synthesis and characterization of thin films of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) obtained by chemical bath deposition (CBD)/SILAR, Chalcogenide Semiconductor Research and

Applications Symposium at the XXVI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 20th to 25th, 2017(**Poster**).

- Síntesis de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) mediante las técnicas de depósito en baño (DBQ)/SILAR. XII Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales, Hermosillo, Sonora, México del 8 al 10 de marzo de 2017(**Poster**).
- Celdas solares semiconductores, Oneplay 2016, (Instituto Tecnológico de Huatabampo), Huatabampo, Sonora, octubre 2016 (**Oral**).
- Síntesis de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) mediante las técnicas de depósito en baño (DBQ)/SILAR. XXI Reunión Universitaria de Investigación en Materiales, Hermosillo, Sonora, México del 30 de noviembre al 02 de diciembre de 2016 (**Poster**).

Estancias de Investigación

- Centro de nanociencias y nanotecnología (CNyN-UNAM) en el laboratorio de ablación laser, Ensenada, Baja California, México, durante el periodo enero de a marzo de 2020.
- Centro de nanociencias y nanotecnología (CNyN-UNAM) en el laboratorio de ablación laser, Ensenada, Baja California, México, durante el periodo 15 de agosto al 15 de diciembre de 2019.

Caracterizaciones que ayudaron a desarrollar el trabajo tesis

- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en ingles)

Debido a que los patrones de difracción de rayos-X presentaran una naturaleza amorfa para casi todas las muestras de NiO y Co_3O_4 , se decidió hacer uso de la herramienta de TEM para obtener imágenes y poder definir si los materiales presentaban patrones de cristalinidad, en donde se analizaron películas de NiO y Co_3O_4 antes y después del tratamiento térmico.

Antes de las mediciones se prepararon las muestras raspando las películas sobre una rejilla de medición de cobre, con el objetivo de colocar la suficiente muestra para poder llevar a cabo la medición.

Las imágenes fueron obtenidas por equipo microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-2010F operado a 200 kV.

En las imágenes de TEM de alta resolución fue posible verificar que las películas antes del tratamiento térmico su comportamiento es amorfo, mientras que a las que se aplicó un tratamiento térmico mostraron una naturaleza policristalina, al encontrar pequeños patrones de ordenamiento en las imágenes de alta resolución.

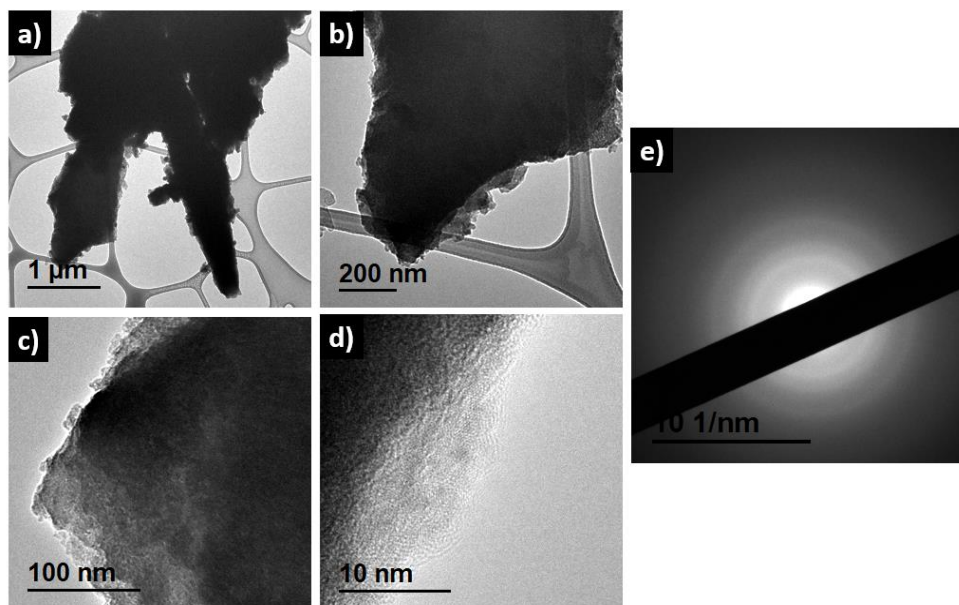


Figura 1. Imágenes de TEM de la película delgada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

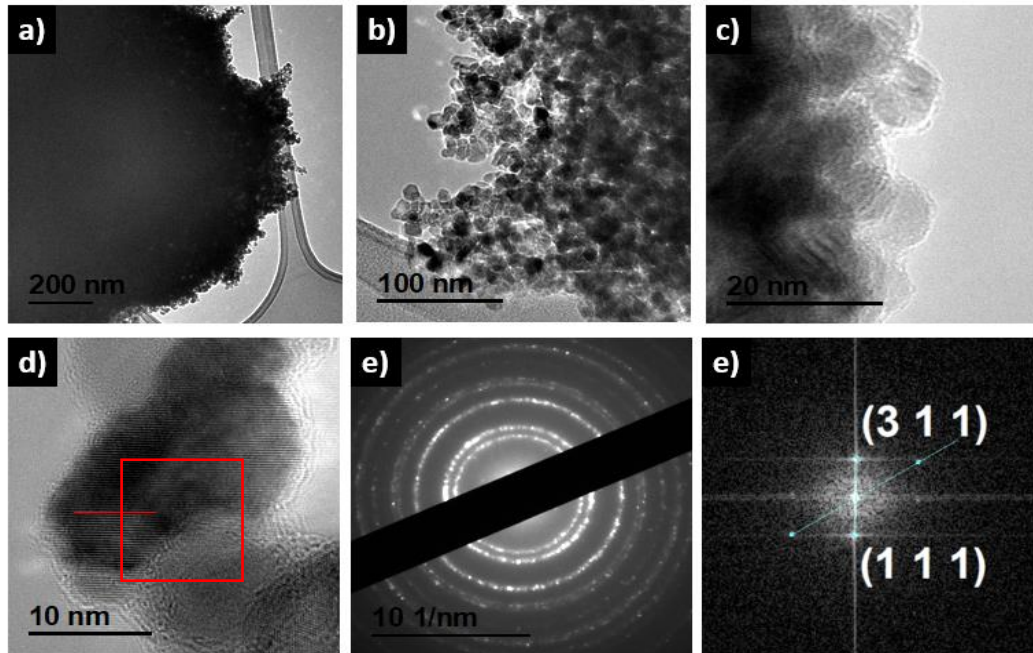


Figura 2. Imágenes de TEM de la película delgada de NiO.

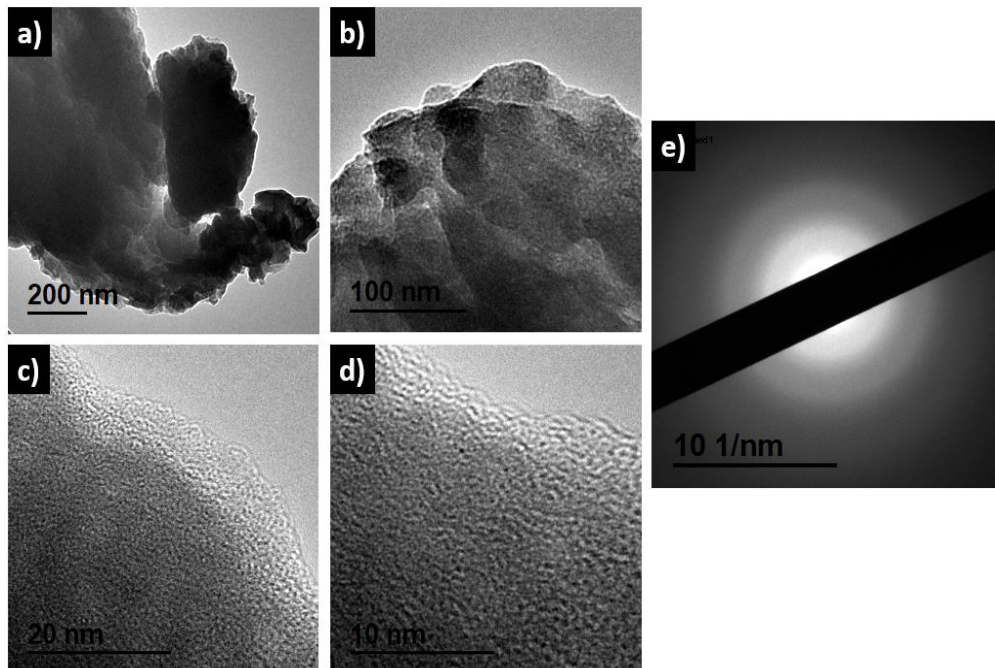


Figura 3. Imágenes de TEM de la película de Co(OH)_2 .

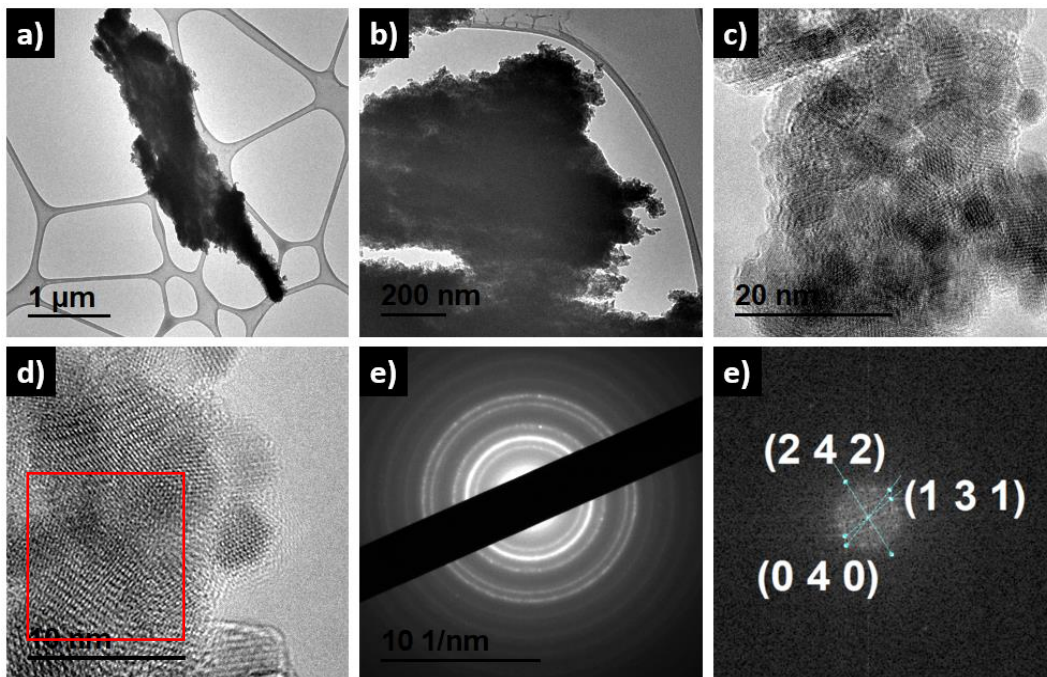


Figura 4. Imágenes de TEM de la película de CoO_x .

Formulación base para reproducción de películas de FeO_x

En esta sección se presenta la formulación que se utilizó para reproducir las películas base de FeO_x que se encuentra en la tesis de Jesús Lorenzo Fuentes Ríos en la Universidad de Sonora, los parámetros que muestra la tabla 1 se tomaron tal cual del trabajo de tesis mencionando:

Tabla 1. Formulación establecida para generación de óxido de hierro por Jesús Lorenzo Fuentes Ríos.

Primer baño: Formulación Semilla	Segundo baño: Formulación de crecimiento
Precusores y condiciones	Precusores y condiciones
10 mL de Fe(SO ₄) ₂ NH ₄ ·12H ₂ O (0.05 M)	50 mL de Fe(SO ₄) ₂ NH ₄ ·12H ₂ O (0.05 M)
3 mL TEA 3.7 M	50 mL de CH ₄ N ₂ O 0.05 M
1 mL de NaOH 1.0 M	-
2.5 mL de NH ₄ OH 2.0 M	-
10 mL de CH ₄ N ₂ O 1.0 M	-
Tiempo de depósito: 120 min	Tiempo de depósito: 120 min
Temperatura de reacción: 70°C	Temperatura de reacción: 70°C
pH inicial 9	pH inicial 2