



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA

Maestría en Ciencias de la Energía

“Desarrollo y caracterización de películas
termoeléctricas delgadas de aluminato de cobre
(CuAlO_2) para mejorar la eficiencia de un dispositivo
termo fotovoltaico”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de: Maestro en
Ciencias de la Energía

Presenta: GUSTAVO CASTILLO HERNÁNDEZ

Dirigido por: Dr. José Santos Cruz

CU, Santiago de Querétaro, Qro. Septiembre, 2016



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultades de Ciencias Químicas e Ingeniería.

Maestría en Ciencias de la Energía

"Desarrollo y caracterización de películas termoelectricas delgadas de aluminato de cobre (CuAlO_2)
para mejorar la eficiencia de un dispositivo termo fotovoltaico"

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta:

Gustavo Castillo Hernández

Dr. José Santos Cruz

Presidente

M en C Samuel Carman Avendaño

Secretario

Dr. Sandra Andrea Mayén Hernández

Vocal

Dr. Francisco De Moure Flores

Suplente

Dr. Eduardo Castaño Tostado

Suplente

M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad

Dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Firma

Firma

Mayén Hdez. SA

Firma

Firma

Firma

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro. Septiembre, 2016

Resumen

El cobre y aluminio son materiales de gran disponibilidad en la corteza terrestre; ambos óxidos tienen gran variedad de usos, cuando se combinan pueden generar dos nuevos óxidos con características diferentes, el di aluminato de cobre (CuAl_2O_4), es un compuesto de elevada dureza y resistividad, el cual es un muy buen catalizador para varios procesos, el aluminato de cobre (CuAlO_2) es un semiconductor tipo P, transparente, con la cualidad de transformar el calor en energía eléctrica. Para obtener dichos óxidos ternarios, se propuso un diseño experimental, el cual fue un 2^k con replicas al centro, concluyó con la obtención de distintas películas de Cu-Al-O, de diferentes purezas de fase cuantificadas gracias al refinamiento Rietveld por medio de software, se caracterizaron otras propiedades como el ancho de banda prohibida, resistividad, efecto Seebeck; las muestras tienen un valor de ancho de banda prohibido de 3.1-4.5 eV, la resistividad fue de un valor del orden de 300 k Ω /cm y el efecto Seebeck arrojó un resultado de semi conductividad tipo P, pero de un valor menor a 20 $\mu\text{V}/\text{K}$, mediante la caracterización TEM se observó que las películas tienen una combinación de fases, característica de estos materiales que dificulta el paso de corriente, se identificaron los planos principales en las muestras por medio de HRTEM. Las películas exhiben un comportamiento dependiente de varios factores, como la rampa de calentamiento, la fase de óxido de aluminio presente y el tamaño de cristal, las mejores muestras, con pureza de 89% para aluminato fueron en aire a rampa de calentamiento elevada (20°C/min) a temperatura baja (900°C) lo que propicio la aparición de óxido de aluminio alfa, mientras que en nitrógeno a una temperatura y rampa de calentamiento media (15°C/min y 950°C) propicio el óxido de aluminio gamma, obteniendo una pureza de 83%, el di aluminato únicamente prolifero en una atmosfera de nitrógeno a una temperatura baja y rampa elevada (900°C y 20°C/min) obteniendo una pureza de 88.5%.

Summary

Copper and aluminum are highly available in earth's crust; both oxides have a wide range of uses, when combined they can produce two new oxides with new unique characteristics, copper di aluminate (CuAl_2O_4), is a high resistivity and high hardness compound, which is a very good catalyst material, copper aluminate (CuAlO_2) is a P type semiconductor, transparent, with thermoelectric capabilities. To obtain said oxides, a design of experiments was proposed, a 2^k experiment, this concluded with several Cu-Al-O films, their phase purity was determined using software assisted Rietveld refinement, other properties were characterized, such as optical band gap, resistivity and Seebeck coefficient; samples have an optical band gap ranging from 1-4.5 eV, resistivity had a high value of 300 k Ω /cm and Seebeck measurements proved a P type semiconductor, but with a low value, 20 μ V/K, TEM images helped visualize the phase combination characteristic to these types of material, which hindered electrical properties, main diffraction planes were identified using HRTEM. Films exhibit a multi-variable dependent behavior, such as heating ramp, aluminum oxide and grain size, best samples with 89% purity for aluminate were made in air, with high heating ratio (20 $^\circ$ C/min) low temperature (900 $^\circ$ C) which helped alpha aluminum oxide to appear, while in nitrogen with medium heating ratio and temperature (15 $^\circ$ C/min y 950 $^\circ$ C) helped gamma aluminum oxide, reaching a 83% phase purity, di aluminate only thrived in a nitrogen atmosphere a with low temperature and high heating ratio (900 $^\circ$ C y 20 $^\circ$ C/min) yielding a 88.5% phase purity.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo en el proyecto directamente mediante la beca para los estudios de maestría.

A la Universidad Autónoma de Querétaro, por proporcionar los medios para la realización de esta investigación

Al Dr. José Santos Cruz, por su apoyo y paciencia en la realización de la investigación y escritura de la tesis

A los miembros del comité, por sus valiosas aportaciones durante la realización del trabajo

Contenido

Resumen	3
Summary	4
Índice de figuras	7
Indice de tablas	9
Antecedentes	10
1. Descripción del problema	11
2. Fundamentación teórica	13
2.1 Cu-Al-O	13
2.2 Aluminato de cobre (CuAlO ₂)	14
2.3 Di aluminato de cobre (CuAl ₂ O ₄)	17
2.4 Material termoeléctrico	18
2.5 Generador termoeléctrico	19
2.6 Material Catalítico	22
2.7 Métodos de obtención de películas delgadas	23
2.8 PVD (Physical Vapor Deposition, depósito de vapor físico)	26
2.9 Caracterización de la película delgada	30
2.10 Diseño de experimentos 2 ^k	35
3. Objetivos	37
3.1 Objetivo general	37
3.2 Objetivos particulares	37
4. Metodología	38
5. Resultados	44
Pruebas preliminares	44
Diseño experimental	50
Discusión y elección	70
6. Conclusiones	72
Referencias	74

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de fase del sistema Cu-Al-O,	10
Figura 2. Patrón de XRD del CuAlO ₂ ,	11
Figura 3. Estructura Delafosita del Aluminato de Cobre,	12
Figura 4. Espectro de transmisión del aluminato de cobre, donde se muestra que es casi transparente en el visible,	13
Figura 5. Comparativo de la degradación de fases observada en el material cuando se trata en diferentes atmosferas,	14
Figura 6. Coeficiente de Seebek,	15
Figura 7. Efecto Peltier,	16
Figura 8. Material termoeléctrico empleado como generador y como bomba de calor,	17
Figura 9. Comparación de figuras de mérito con eficiencia,	19
Figura 10. Técnicas de deposición por vapor,	23
Figura 11. Distribución de los átomos vaporizados y espesor de la película formada,	26
Figura 12. Componentes de una cámara de deposición al vacío,	25
Figura 13. Matriz de diseño experimental donde se muestran los diferentes tratamientos.,	38
Figura 14. Ancho de banda prohibida de acuerdo a la temperatura de tratamiento,	42
Figura 15. Grafica de la densidad de portadores mayoritarios en función de la temperatura de tratamiento,	43
Figura 16. Grafica de la resistividad y movilidad en función de la temperatura de tratamiento,	44
Figura 17. Patrón de difracción de rayos X de las muestras en aire,	45
Figura 18. Patrón de difracción de rayos X para las muestras tratadas en nitrógeno,	46
Figura 19. Imágenes de TEM de las muestras,	49
Figura 20. Patrón de rayos X donde se muestra una mayor cantidad de Al ₂ O ₃ ,	50
Figura 21. Patrón de rayos X donde se muestra una mayor cantidad de óxidos,	50
Figura 22. Patrón de rayos X donde se muestra una mayor cantidad de aluminato de cobre,	51
Figura 23. Imagen de HRTEM en la que se muestra un plano de aluminato de cobre,	52
Figura 24. Imagen de HRTEM que muestra un plano de aluminato de cobre,.....	52
Figura 25. Imagen de TEM que muestra el plano principal del aluminato de cobre,	53
Figura 26. Imagen de HRTEM que muestra un plano del aluminato de cobre,	53
Figura 27. Imagen de HRTEM que muestra un plano de aluminato de cobre,	54
Figura 28. Imagen de HRTEM que muestra un plano de óxido de aluminio alfa, ..	54
Figura 29. Imagen de HRTEM que muestra un plano de aluminato de cobre,.....	55
Figura 30. Imagen SAED de la muestra de aluminato,	56
Figura 31. Imagen de HRTEM que muestra un plano perteneciente al óxido de aluminio gamma,	57

Figura 32. Imagen de HRTEM que muestra un plano perteneciente a di aluminato de cobre,	57
Figura 33. Imagen de HRTEM que muestra un plano de aluminato de cobre,.....	57
Figura 34. Imagen de HRTEM que muestra un plano de óxido de cobre,	58
Figura 35. Imagen de HRTEM que muestra el plano principal del di aluminato de cobre,	58
Figura 36. Imagen de SAED para la muestra de di-aluminato	59
Figura 37. Tamaño de cristal calculado y pureza de fase en función del número de experimento,	59
Figura 38. Imagen de SEM que muestra a superficie del di aluminato,	63
Figura 39. Imagen de SEM que muestra las grietas en la superficie del aluminato,	63
Figura 40. Imagen de SEM que muestra la morfología de la superficie de la muestra de di aluminato,	64
Figura 41. Imagen de SEM que muestra la superficie del aluminato de cobre.....	65
Figura 42. Imagen de SEM que muestra el espesor de la película de aluminato de cobre,	65

Indice de tablas

Tabla 1. Métodos de medición de parámetros importantes en los termoeléctricos,	30
Tabla 2. Relación de los factores que influyen en la calidad de la película, así como sus valores propuestos y unidades,.....	36
Tabla 3. Variables respuestas a medir en el experimento con sus unidades,	36
Tabla 4. Composición en porcentaje de material en las películas delgadas,	46
Tabla 5. Resumen de las propiedades de las películas delgadas,	47
Tabla 6. Valores medidos de coeficiente de Seebeck en las muestras seleccionadas,	59
Tabla 7. Composición en %peso de las películas en el experimento,	60
Tabla 8. Mejores muestras de aluminato,	67
Tabla 9. Mejores muestras de di aluminato,	67

Antecedentes

Las energías alternativas han cobrado importancia como fuente energética, debido a que las reservas de combustibles fósiles no son eternas, existen nuevas alternativas de obtención de energía, entre ellas están las energías renovables, dentro de las nuevas tecnologías encontramos dos de gran auge y futuro, la termo fotovoltaica y la generación de hidrogeno para celdas de intercambio protónico y como combustible.

Las células o celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad, ya sea directamente vía el efecto fotovoltaico.

Las celdas solares de silicio disponibles comercialmente en la actualidad tienen una eficiencia de conversión en electricidad de la luz solar de aproximadamente 18% (Meneses-Rodríguez *et al.*, 2005), a una fracción del precio de hace treinta años. En la actualidad existen una gran variedad de métodos para la producción práctica de celdas solares de silicio (amorfos, mono cristalinas o poli cristalinas), del mismo modo que para las celdas solares hechas de otros materiales (seleniuro de cobre e indio, telurio de cadmio, arseniuro de galio, etc.).

Otro tipo de generadores de energía es el termoeléctrico, el cual aprovecha la energía térmica para crear una diferencia de potencial que se puede aprovechar, por sí sólo estos generadores tienen una baja eficiencia pero en combinación con celdas solares convencionales la eficiencia se incrementa (Cheng *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2014).

El uso de hidrógeno como fuente de energía, ya sea en celdas de membrana de intercambio protónico o como combustible tiene un gran futuro debido a la facilidad de producir este gas (Ilinich *et al.*, 2007)

1. Descripción del problema

Actualmente se busca el uso de energías renovables ya que se ha observado una reducción considerable en los depósitos de combustibles fósiles, debido a lo cual la ciencia y la tecnología han optado por obtener energía de maneras alternativas, las cuales son llamadas tecnologías verdes, tales como los aerogeneradores, celdas fotovoltaicas, bio-combustibles entre otras.

Los problemas que ha causado la quema desmedida de combustibles fósiles ya son una realidad, como el aumento de la temperatura del planeta, el deshielo de los polos, el efecto invernadero etc.

Ninguna tecnología por sí sola es capaz de generar la energía que requiere el mundo, es por esto que se deben de investigar las tecnologías híbridas, en donde se combinan dos o más de ellas para obtener una eficiencia aceptable (Cheng *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2014).

La eficiencia de las celdas solares se ve en gran medida influenciada por la temperatura (Ting and Chao, 2010; Ruttanapun *et al.*, 2014), debido a su naturaleza de semiconductor, al incrementarse la temperatura disminuye su resistencia y aumenta la cantidad de carga que puede pasar; esto genera un ciclo degenerativo que termina por dañar irreparablemente la celda fotovoltaica, es por esto que controlar la temperatura a la que trabajan las celdas es de vital importancia para asegurar que cumplan con su tiempo de vida y obtengan una eficiencia óptima (Meneses-Rodríguez *et al.*, 2005).

En cuanto a las celdas de membrana de intercambio protónico, cuentan con ciertas debilidades, como lo es la necesidad de un flujo constante de hidrogeno de alta pureza, así como la rápida saturación de la membrana en situaciones en las que el hidrogeno contiene otros gases(Callaghan, 2006), el proceso Water-Gas Shift Reaction (WGSR) permite limpiar de impurezas el hidrogeno y es una parte imprescindible de una planta generadora de energía que emplee membranas de intercambio protónico, esta reacción tiene la ventaja de que al variar la relación de

alimentación de CO y agua, se puede dar el proceso Fischer-Tropsch, el cual genera combustibles líquidos de bajo peso molecular.

Este proceso requiere de un catalizador debido a las condiciones en las que se lleva, los primeros a base de hierro requerían temperaturas de 600°C y altas presiones, los materiales que se usan actualmente a base de cobre requieren menos temperatura, 250°C y presiones más bajas pero se saturan con facilidad (Ilinich *et al.*, 2007)

2. Fundamentación teórica

2.1 Cu-Al-O

La solución de cobre aluminio oxígeno ha sido estudiada con anterioridad (Jacob y Alcock, 1975), inicialmente por que el cobre añadido a la solución de óxido de aluminio ayudaba a estabilizar la fase α , la cual tiene mayores aplicaciones en la industria (Zuzjaková *et al.*, 2015), sin embargo, dados los diferentes usos que tienen los óxidos de cobre y aluminio, así como de los aluminatos del cobre, en años recientes se ha reanudado la atención a estos compuestos. La figura 1 muestra un diagrama de fase en donde se muestra como varia la composición del sistema Cu-Al-O en función de la temperatura y de la cantidad de óxido de cobre agregado.

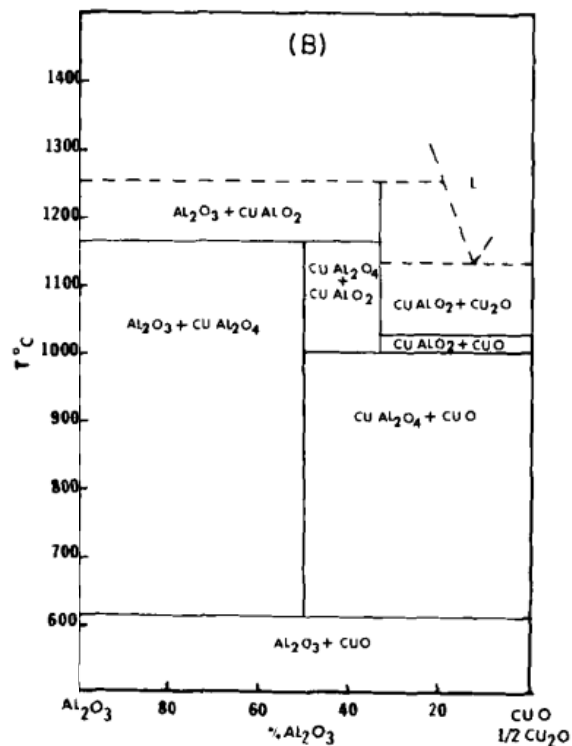


Figura 1. Diagrama de fase del sistema Cu-Al-O (Jacob and Alcock, 1975)

A pesar de que el diagrama muestra un cambio de fase de di aluminato a aluminato de cobre, en la literatura encontramos trabajos que muestran la formación de estos

compuestos a temperaturas tan bajas como 700°C (Zhang *et al.*, 2013), este mismo trabajo muestra que a una temperatura de 1000°C la única fase presente es aluminato de cobre, la cual se oxida para formar di aluminato de cobre y óxido de cobre I y II, el di aluminato también es inestable a temperatura ambiente, y se oxida para dar lugar a óxido de cobre y aluminio, el óxido de cobre I es menos estable que el II y también se descompone en el primero, en atmósferas sin oxígeno esto no se da de esta manera, por lo tanto la fase estable a mayor temperatura, el aluminato de cobre, se descompone directamente en los óxidos precursores, así como el óxido de cobre I, el cual no puede descomponerse en su forma más estable CuO, por lo cual también es detectado.

2.2 Aluminato de cobre (CuAlO₂)

El aluminato de cobre es un óxido estable a temperaturas de hasta 1400 K, posee buenas características de termoeléctrico (Yanagiya *et al.*, 2010), tiene un ancho de banda prohibido indirecto de 3.5 eV por lo que es un semiconductor altamente transparente, cristaliza en la fase romboédrica conocida como Delafosita (Ahmed *et al.*, 2014) con un parámetro de red $a = 2.85 \text{ \AA}$ y $c = 16.95 \text{ \AA}$ (Ruttanapun *et al.*, 2014) como lo muestra la Figura 2. Presenta conductividad tipo P (por huecos).

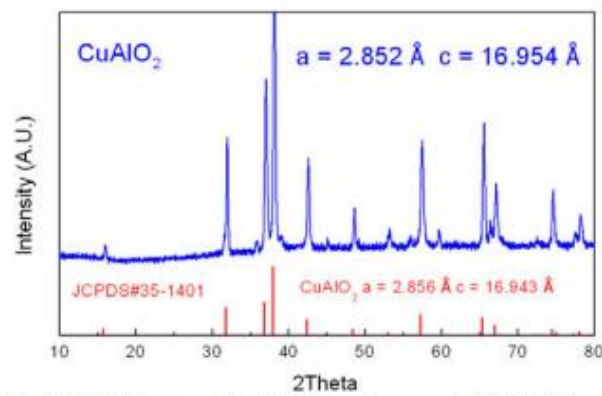


Figura 2. Patrón de XRD del CuAlO₂ (Ruttanapun *et al.*, 2014).

La estructura en estado sólido se muestra en la Figura 3, en donde se puede observar la red amplia que conforma el material, en donde el cobre se acomoda en los espacios entre aluminio y oxígeno.

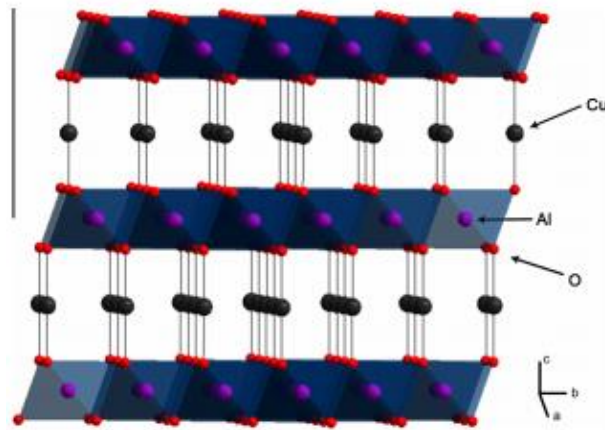


Figura 3. Estructura Delafosita del Aluminato de Cobre (Ahmed *et al.*, 2014).

Existen varios estudios donde se ha obtenido aluminato de cobre en películas delgadas, en estos se ha investigado el efecto que tienen algunas variables de crecimiento en las propiedades estructurales de la película.

Dong *et al.* (2014) estudiaron el efecto del espesor en las propiedades del aluminato de cobre obtenido con depósito por plasma (sputtering) sobre sustratos de cuarzo (001), ellos estudiaron espesores desde 50 hasta 500 nm, dentro de los resultados que obtuvieron destacan la conductividad, la transmisión y la cristalinidad, obteniendo mejores resultados en las películas más gruesas para conductividad y cristalinidad, sin embargo la transmisión se ve afectada negativamente al incrementarse el espesor.

La figura 4 muestra el espectro de transmisión del aluminato de cobre, obtenido por Zhang y colaboradores, 2014.

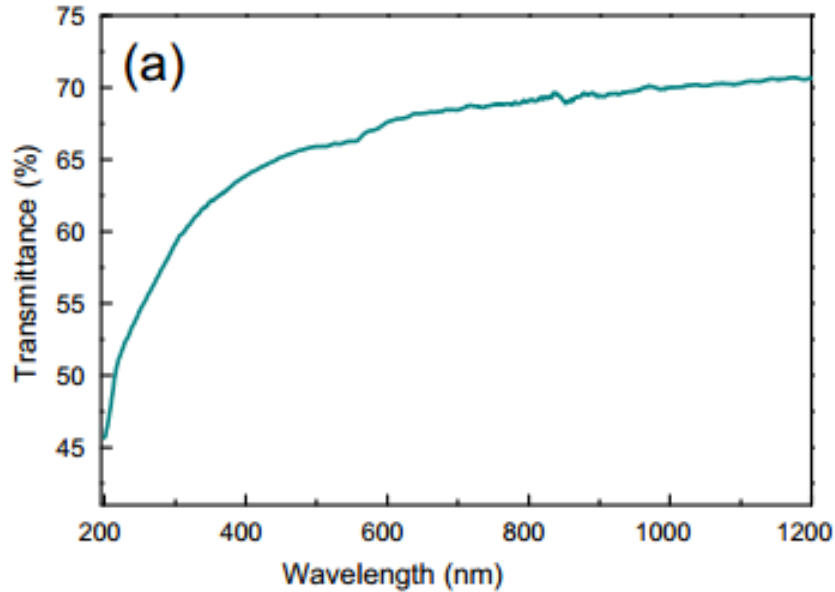


Figura 4. Espectro de transmisión del aluminato de cobre, donde se muestra una transmisión de aprox. 70 % en el visible (400-800nm) (Zhang *et al.*, 2014)

Para la formación de películas de aluminato de cobre, éstas requieren de un tratamiento térmico, el mismo se puede realizar en atmosfera abierta (Zhang *et al.*, 2014) o en atmosfera inerte (Yu and Yin, 2012; Zhang *et al.*, 2013), el tiempo que se requiere para formar el material también se ha estudiado (Yu and Yin, 2012) el cual de acuerdo al estudio se encuentra entre 4 y 6 horas, debido a que un tiempo menor genera una mayor cantidad de óxidos metálicos (CuO , Al_2O_3) y compuestos de cobre (CuAl_2O_4); en cuanto a la temperatura, Zhang *et al.* (2013) proponen temperaturas de 800-1000°C para una óptima formación de material, cabe mencionar que el tiempo descrito únicamente abarca el tratamiento térmico, ya que el depósito de las películas toma entre 200 y 300 minutos por el método de Sputtering (Yu and Yin, 2012; Zhang *et al.*, 2014).

De acuerdo con Zuzjaková *et al.* (2015) el material se puede tratar en aire o en nitrógeno, debido a que a altas temperaturas la única fase estable es CuAlO_2 , sin embargo, el enfriamiento es crítico, debido a que en una atmosfera oxidante el material se degrada en di aluminato de cobre (CuAl_2O_4) y en una atmosfera inerte

el material se degrada a óxidos metálicos, la figura 5 muestra un comparativo de las fases obtenidas en distintas atmósferas.

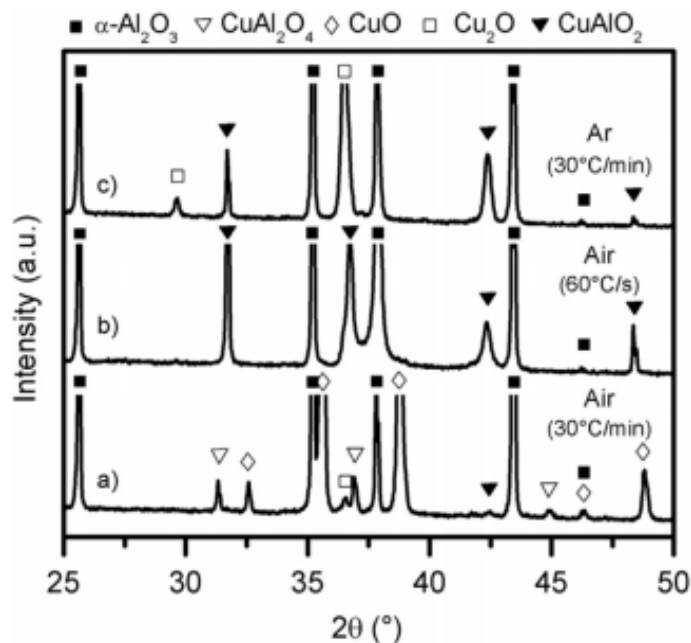


Figura 5. Comparativo de la degradación de fases observada en el material cuando se trata en diferentes atmosferas (Zuzjaková *et al.*, 2015)

2.3 Di aluminato de cobre (CuAl_2O_4)

Es un óxido cerámico de cobre y aluminio, pertenece a los compuestos spinela que tienen forma XAl_2O_4 , donde X puede ser Fe, Ni, Co o Cu, dentro de los cuales tiene la velocidad de formación más elevada (Bolt *et al.*, 1998) debido a que se ve incrementada al aumentar la calidad cristalina (poli-cristalinidad del material); posee una estructura cúbica con un parámetro de red de 8.075 Å y una micro dureza de 220 en escala Vickers HV (Espinoza *et al.*, 2004), posee un ancho de banda prohibido de más de 4 eV (Leu *et al.*, 2007), de acuerdo con estudios anteriores (Jacob and Alcock, 1975; Zuzjaková *et al.*, 2015), se forma a temperaturas de 600-900°C a partir de óxidos de cobre y aluminio, por encima de los 1000°C se convierte en CuAlO_2 , actualmente se emplea en distintas aplicaciones, como

catalizador para la obtención de hidrógeno (Ilinich *et al.*, 2007), como portador de oxígeno en reacciones de combustión controlada (Arjmand *et al.*, 2012) o como material de absorción selectiva (Ding *et al.*, 2010), es un material altamente resistivo pero se puede emplear como dieléctrico para condensadores (Leu *et al.*, 2007).

2.4 Material termoeléctrico

Un material termoeléctrico tiene la característica de producir una diferencia de potencial al someterse a una diferencia de temperatura, está íntimamente relacionado con el coeficiente de Seebeck, el cual nos indica una razón que relaciona las diferencias de voltaje y de temperatura, los valores típicos de este coeficiente para los metales son de unos cuantos $\mu\text{V}/\text{K}$, siendo los semiconductores mejores en este aspecto al tener valores más altos, de varios cientos de $\mu\text{V}/\text{K}$, por el contrario, cuando se le aplica un voltaje externo, es capaz de desarrollar una diferencia de temperatura entre sus terminales, esto está relacionado con el coeficiente de Peltier, como se muestra en las Figuras 6 y 7 (Tritt, 2002; Erturun *et al.*, 2014; Han *et al.*, 2014) en donde tenemos una diferencia de voltaje (ΔV) y una diferencia de temperatura (ΔT), a la razón de cambio de voltaje en función de la temperatura se le denomina coeficiente de Seebeck (α), análogamente cuando se hace pasar una corriente I a través de un conductor, se tiene un flujo de calor Q_p igual al coeficiente de Seebeck (α) multiplicado por la corriente (I) y la temperatura (T), este flujo de calor es positivo en una terminal y negativo en la otra.

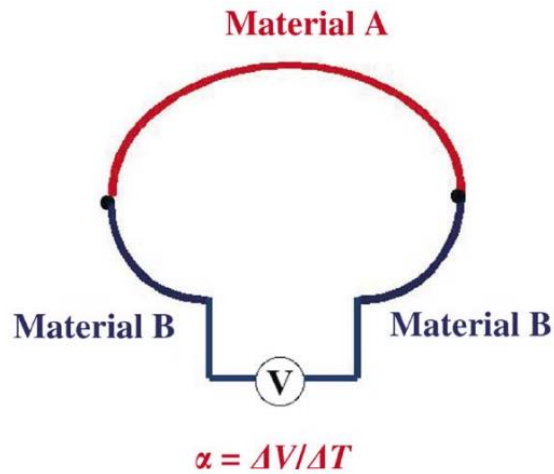


Figura 6. Coeficiente de Seebek (Tritt, 2002)

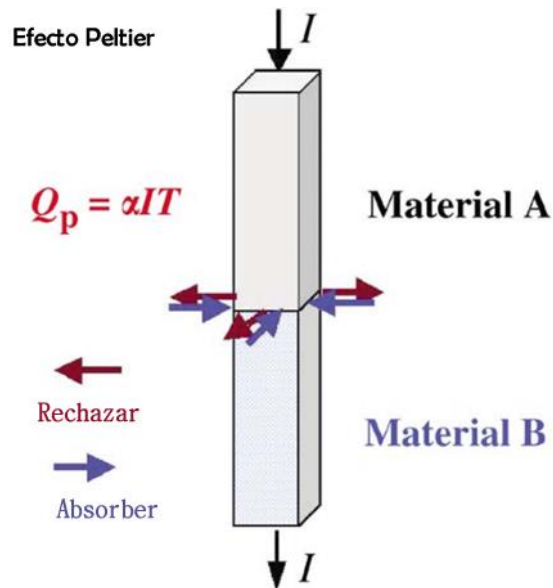


Figura 7. Efecto Peltier (Tritt, 2002)

2.5 Generador termoeléctrico

La versatilidad de los materiales termoeléctricos para generar corriente o una diferencia de temperatura permite que se pueda emplear para cualquiera de estos dos objetivos, ya sea para refrigerar en sitios estratégicos sin necesidad de un

refrigerante, o para convertir el calor de deshecho de un proceso en energía útil, ver Figura 8. (Tritt, 2002; Camacho-Medina *et al.*, 2014).

En el caso de emplearse como generador eléctrico, al tratarse de una máquina térmica, un material termoeléctrico obedece las leyes de la termodinámica, en la figura 8 se observa la corriente (I) que pasa a través de la carga conectada al circuito, el diagrama presenta también de qué manera se mueven los portadores mayoritarios de carga (P y N).

En el caso de usarse como material refrigerante se puede observar como al hacer pasar una corriente I por el material desde una fuente de alimentación los portadores de carga (P y N) se alinean y se genera una diferencia de temperatura entre las terminales.

La eficiencia del generador se puede obtener comparando la energía que se obtiene y la que se suministra, al igual que cualquier otro tipo de generador, está limitada por la eficiencia de Carnot (Rowe, 2006; Meng *et al.*, 2012).

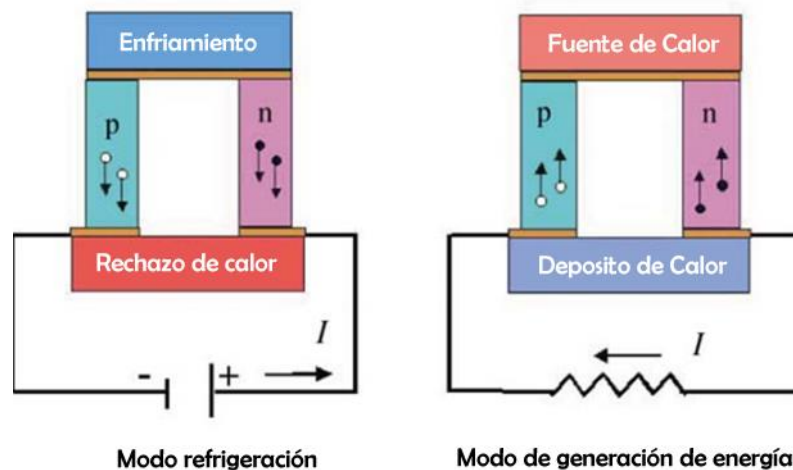


Figura 8. Material termoeléctrico empleado como generador y como bomba de calor (Tritt, 2002).

El principal uso de los materiales termoeléctricos actualmente se centra en el aprovechamiento de energía térmica de desperdicio de otros procesos, como lo son los motores o calderas, muchos estudios se han realizado al respecto, entre los

cuales está el de Niu *et al.*(2014) en el cual se probó un generador termoeléctrico en varios motores de combustión interna con resultados aceptables.

Así mismo se realizan estudios encaminados a mejorar su eficiencia, algunos de ellos centrados en materiales, otros en la geometría del dispositivo (Erturun *et al.*, 2014) en donde se llegó a la conclusión de que el esfuerzo térmico se puede mitigar cambiando la geometría del material termoeléctrico, también puede mejorar la eficiencia del generador.

Actualmente se cuenta con una conversión del 4.6% del calor (Kraemer *et al.*, 2011) mediante el uso de concentradores.

3.2.1 Figura de mérito

El potencial que tiene un material para ser termoeléctrico se mide con la figura de mérito, la cual es una función de los coeficientes de Seebeck y la conductividad térmica y eléctrica; el factor de potencia se trata de optimizar mediante dopaje del material, para incrementar el número de los portadores de carga (alrededor de 10^{19} por cada cm^3) debido a que un mayor número de portadores de carga nos genera mayor conductividad eléctrica (Tritt, 2002).

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (1)$$

Donde

$\alpha^2 \sigma$ es el factor de potencia eléctrica (α es el coeficiente de Seebeck y σ la conductividad eléctrica) λ es la conductividad térmica.

Usualmente solo aquellos materiales con figura de mérito superior a 0.5 son considerados como buenos termoeléctricos, así como lo ilustra la figura 9. (Rowe, 2006).

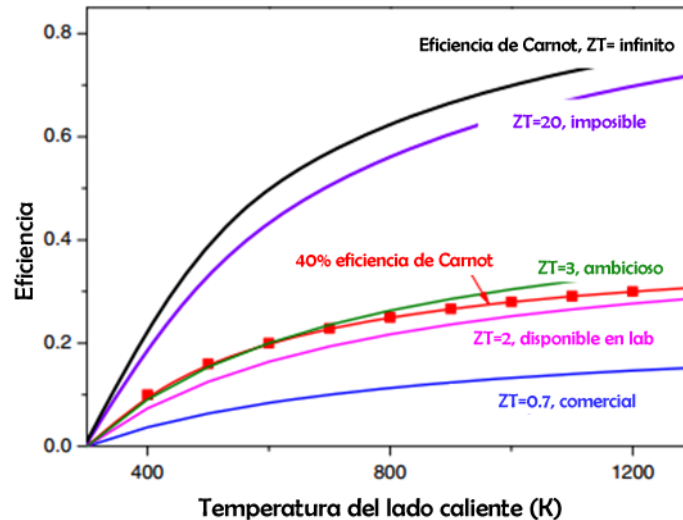


Figura 9. Comparación de figuras de mérito con eficiencia (Han *et al.*, 2014).

2.6 Material Catalítico

Las reacciones normalmente presentan barreras que disminuyen o inhiben la generación de los productos, estas barreras pueden deberse a la repulsión de los orbitales exteriores o a la necesidad de la molécula de re ordenarse para reaccionar, los catalizadores usualmente pueden aceptar un electrón o par de electrones para mitigar estas barreras y acelerar el proceso, dichos catalizadores pueden ser metales de transición, ácidos de Lewis, radicales libres, los hay también en forma de polvo y sólidos.

Los reactores de cama fija son los preferidos para usar catalizadores sólidos, estos tienen la ventaja de tener tiempos de residencia en reactor menores y de no requerir de una fase de separación para colectar y reutilizar el catalizador (Nangy and Klavs, 2011)

2.7 Métodos de obtención de películas delgadas

Una celda solar, ya sea termo voltaica o fotovoltaica se compone de películas delgadas apiladas una sobre otra, las cuales desempeñan diferentes funciones, por lo tanto, es importante saber cómo obtener una película de mínimo espesor.

De acuerdo con Nieto (1994) las películas delgadas son aquellas que tienen un espesor de alrededor de $1\mu\text{m}$, los procesos para obtener estas películas son varios y se dividen en 3 grandes grupos, físicos, químicos y físico químicos.

2.7.1 Métodos Físicos

- Evaporación

El proceso requiere evaporar un material, ya sea por ebullición o sublimación, esto se puede llevar a cabo de varias maneras, evaporando un metal o evaporando un material en presencia de oxígeno; este vapor se condensa en la superficie del sustrato generando la película delgada, si se realiza en un ambiente de vacío los átomos o moléculas que viajen de la fuente del vapor al sustrato no chocaran con ningún gas residual y la película tendrá una mínima contaminación, en caso de que aun exista una contaminación elevada, se puede recurrir a vacíos mayores a 10^{-7} torr.

Los materiales deben de tener una presión de vapor de alrededor de 10^{-2} torr para que la razón de depósito sea buena y la película crezca de manera eficiente.

Para que se produzca el vapor hay que calentar el material, esto se puede hacer por medio de resistencias, haz de electrones de alta y baja energía y calentamiento inductivo.

- Epitaxia de haces moleculares (MBE, «Molecular Beam Epitaxy»).

Consiste en la deposición de átomos o moléculas en un sustrato provenientes de la evaporación de algún material, este proceso incluye 3 procesos:

1.- La absorción de átomos o moléculas por parte del sustrato provenientes de la atmosfera residual.

2.- La interacción entre el material que se evapora con los átomos o moléculas presentes en la cámara de crecimiento a una presión determinada.

3 El mecanismo de crecimiento del material a partir de la adición de material en la atmosfera a los átomos ya depositados en el sustrato en pasos anteriores.

2.7.2 Métodos Físico-químicos

- «Sputtering» (erosión catódica).

Del mismo modo en que se puede calentar una sustancia para que los átomos o moléculas obtengan la suficiente energía para salir de la superficie, evaporándolos, también se puede lograr esto bombardeando el material con partículas de alta energía, normalmente iones, este proceso se conoce como Sputtering y se pueden crear películas finas a partir de este método, para lograrlo se requiere de un gas inerte (Ar,Kr,Hg) o reactivo (O,N), los sistemas de vacío para estos procesos difieren de los que se usan en depósito físico de vapor, debido a que deben de minimizar la evacuación de gases reactivos que generan el plasma, este proceso depende del tamaño y la energía de la partícula que incida sobre el blanco para erosionar la superficie, así como del ángulo en que se presente este choque, sin embargo una alta energía reduce la razón de depósito debido a que esta energía se pierde en la superficie del blanco.

A veces se pierde el material más volátil de un compuesto en el proceso y por eso es que se utilizan las atmosferas reactivas, para poder mitigar esta pérdida.

Algo importante a resaltar es que los átomos arrancados de un mismo cristal, tienden a moverse en la dirección del plano cristalino al que pertenecían

- Procesos de plasma.

Se basa en la aceleración de reacciones químicas por parte del bombardeo de iones, se asemeja a un proceso de descarga luminiscente y deposición química.

2.7.3 Métodos Químicos en Fase Gaseosa

- Deposición química en fase vapor (CVD) (MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD).

CVD, Chemical Vapour Deposition, se basa en el desplazamiento del equilibrio de una fase gaseosa con una líquida, los constituyentes reaccionan cerca o en la superficie del sustrato para generar la película delgada.

- Epitaxia en fase vapor (VPE, «Vapour Phase Epitaxy»).

La diferencia de este método con el convencional radica en que ejerce mayor control sobre el espesor de las capas, así como los elementos dopantes.

- Implantación iónica.

Modificación de las superficies mediante la implantación de especies externas.

La figura 10 presenta un diagrama de las distintas formas de depósito de material por medio de métodos físicos.

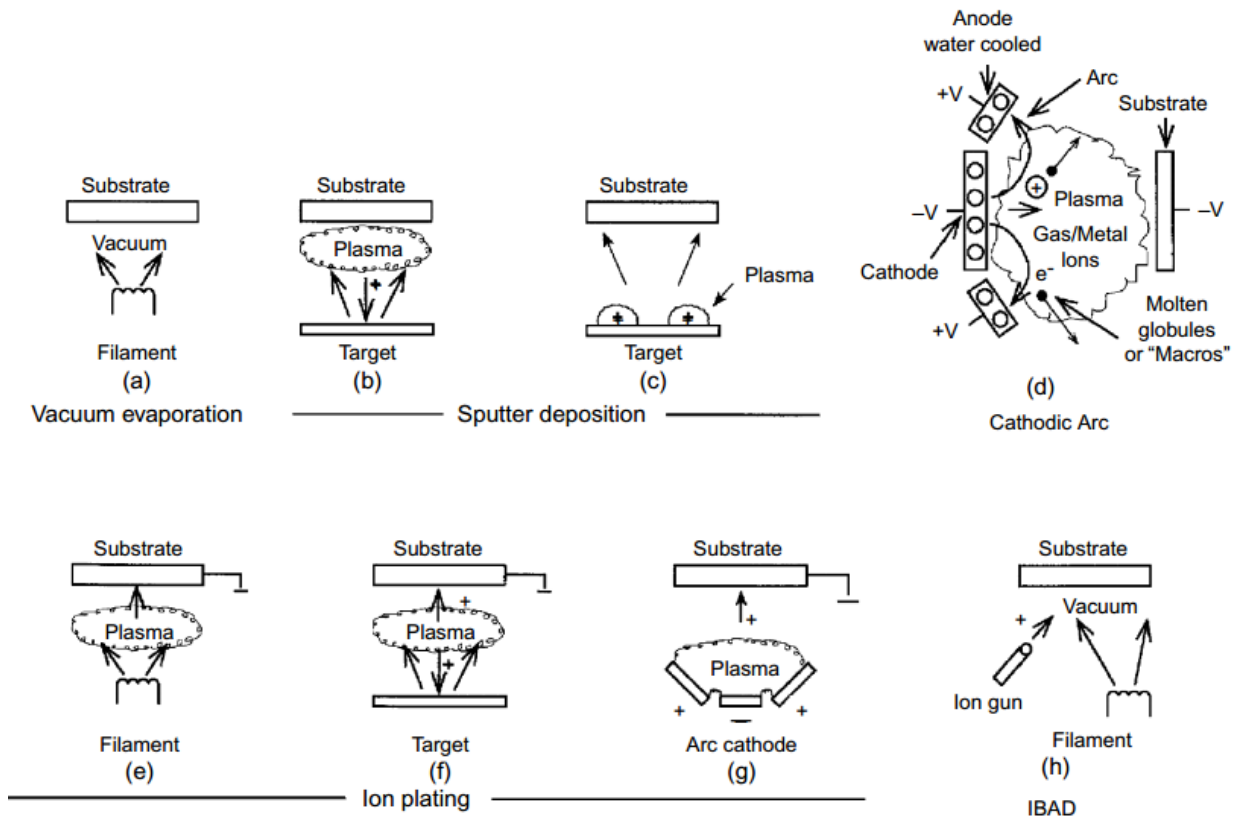


Figura 10. Técnicas de deposición en fase vapor, a) evaporación al vacío, b) y c) deposición por erosión catódica en un ambiente de plasma, d) deposición por erosión catódica en vacío, e) recubrimiento iónico en un ambiente de plasma con fuente de evaporación térmica, f) recubrimiento iónico con fuente de erosión catódica, g) recubrimiento iónico con fuente de vaporización por arco eléctrico y h) deposición asistida por rayo de iones (IBaD) con una fuente de evaporación térmica y un bombardeo de iones de un cañón de iones (Mattox, 2010).

2.8 PVD (Physical Vapor Deposition, depósito de vapor físico)

De acuerdo con Mattox (2010), el proceso para obtener películas delgadas consiste en los siguientes pasos:

- Elección del sustrato.

- Definir y especificar las propiedades críticas de la superficie del sustrato y como pueden determinarse.
- Desarrollo de una preparación adecuada de la superficie, la cual debe incluir limpieza y pudiera incluir cambiar la morfología de la superficie.
- Selección del material para la película y la estructura de la película para producir la adherencia y propiedades requeridas.
- Elección del proceso de fabricación.
- Desarrollo del equipo que generara el producto.
- Desarrollo del equipo, parámetros de proceso, límites y técnicas de monitoreo.
- Desarrollo de técnicas de caracterización del producto para determinar las propiedades y estabilidad del producto.

Así mismo, el autor comenta varios factores que afectan las características de la película, entre los cuales están las condiciones del sustrato, los detalles del proceso de deposición, detalles del crecimiento de la película en el sustrato, procesos intermedios y procesos post-deposición.

2.8.1 Evaporación y deposición en vacío

El proceso de deposición en vacío es aquel en el que los átomos o moléculas que formarán la película llegan al sustrato sin colisiones con la atmósfera circundante, típicamente se requiere un vacío del orden de 10^{-4} Torr para una buena deposición, con presiones más elevadas se puede contaminar la película delgada (Mattox, 2010), la figura 11 muestra un diagrama de la cámara de deposición al alto vacío.

Cuando el material a depositar se encuentra en estado gaseoso y se encuentra en vacío, los átomos o moléculas de dicho material viajan en una línea recta desde la fuente del vapor hasta el sustrato, por tanto, se puede considerar una distribución cosenoidal, la figura 12 muestra un diagrama de dicha distribución y el espesor que genera de la película depositada.

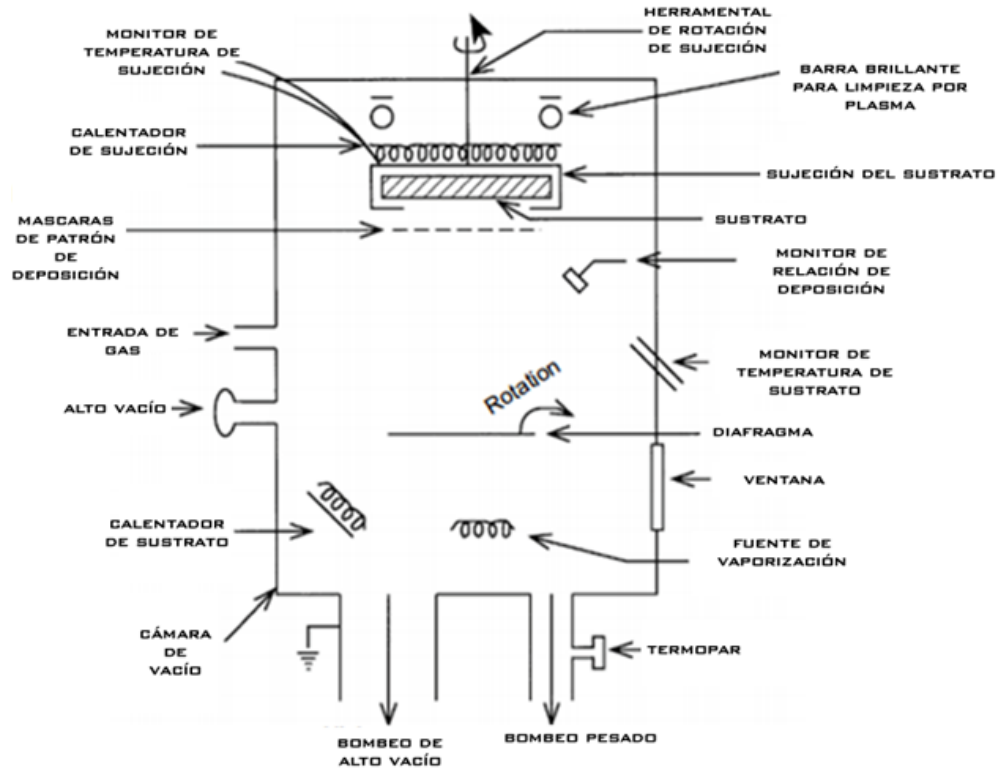
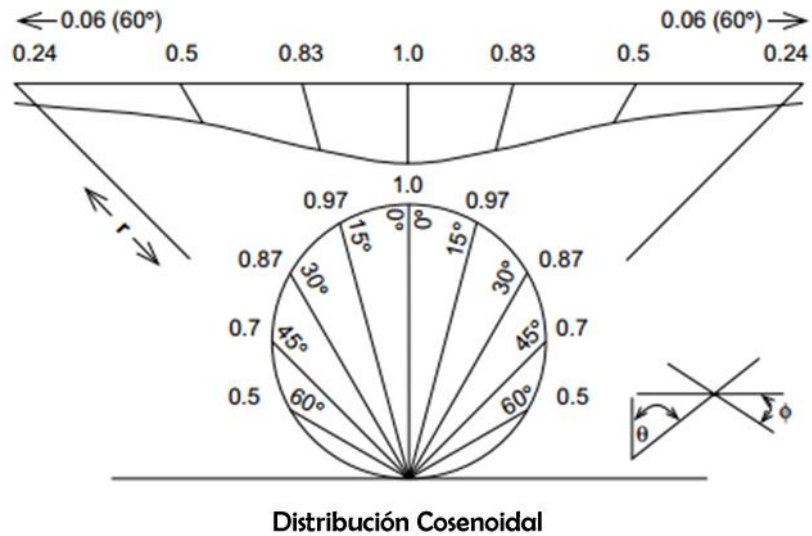


Figura 11. Componentes de una cámara de deposición al vacío (Mattox, 2010).



Distribución Cosenoidal
 Arriba: Disposición relativa en una superficie planar desde una fuente de vaporización puntual
 Abajo: vaporización relativa como función del ángulo con la normal

Figura 12. Distribución de los átomos vaporizados y espesor de la película formada (Mattox, 2010).

Para que se genere el vapor, el material debe de ser calentado en suficiente cantidad y a suficiente temperatura para que exista la presión de vapor adecuada, existen varios métodos de calentamiento del material, entre los cuales están el calentamiento resistivo, los rayos de electrones de baja energía, de alta energía y el calentamiento inductivo, de los cuales los rayos de energía se recomiendan para temperaturas arriba de 1500°C, el calentamiento resistivo es el preferido por debajo de dicha temperatura.

Una vez que el material se está depositando puede re-evaporarse, o no depositarse para nada y rebotar en la superficie del sustrato, para que esto no ocurra debe de tener una temperatura controlada, la cual depende del material a depositar.

Ventajas y desventajas del proceso de evaporación al vacío

Ventajas

- El proceso admite el uso de "máscaras" para depositar el material en el patrón deseado.
- Fuentes de gran área se pueden emplear en algunos materiales.
- Se pueden obtener altos índices de deposición.
- El índice de deposición es fácilmente monitoreable.
- El material de la fuente puede estar en varias formas, pedazos, polvo, cable, etc.
- Es relativamente barato vaporizar material de alta pureza.
- Se pueden obtener películas de alta pureza fácilmente, ya que la atmósfera se puede hacer poco contaminante.
- Es una técnica relativamente económica.

Las desventajas pueden ser:

- La deposición en línea recta le da poca cobertura, se requieren herramientas complicadas para evitarlo.
- Es difícil obtener una deposición uniforme sin herramienta elaborada.

- Poca habilidad para depositar aleaciones y compuestos.
- Involucra mucha energía por medio de radiación.
- Utilización muy pobre del material vaporizado.
- Propiedades de la película no óptimas.
- Pocas variables disponibles para el control de propiedades de la película.

2.9 Caracterización de la película delgada

El proceso de caracterización determina algunas características o propiedades del material en una manera reproducible y definida (Mattox, 2010; Suriwong *et al.*, 2014), los objetivos de realizar este proceso pueden ser:

- Determinar el efecto de ciertas variables en las propiedades del material.
- Establecer criterios de satisfacción y límites para obtener dicha satisfacción.
- Establecer una base para el desempeño satisfactorio del material.
- Monitorear el proceso y la reproducibilidad del material.
- Ayudar en el análisis de falla.
- Determinar la estabilidad y funcionalidad de la película.
- Tipos de caracterización.
- Se compone de la determinación de una o más propiedades, como lo pueden ser la composición elemental y las propiedades químicas.

Propiedades que se pueden caracterizar:

- Microestructura.
- Propiedades físicas (densidad, área, espesor).
- Esfuerzos residuales.
- Propiedades mecánicas (módulo de Young, esfuerzo de cedencia, resistencia a la fractura).
- Propiedades eléctricas.

- Propiedades ópticas (absorción, índice de refracción, reflexión, color).
- Propiedades químicas (propiedades catalíticas, corrosión).
- Propiedades de barrera.
- Estabilidad y modo de falla.

2.9.1 Propiedades de las películas delgadas

Esfuerzo residual

Invariablemente, los átomos depositados tienen un esfuerzo residual, ya sea de tensión o compresión el cual puede llegar a ser del valor de su esfuerzo de cedencia o su resistencia máxima, estos pueden deberse al esfuerzo de crecimiento, al no estar los átomos en su posición más favorable energéticamente, o cambios de fase durante la deposición, el esfuerzo total es la suma de todos los esfuerzos en la película.

Se puede medir mediante difracción de rayos X (XRD) al asumir sus propiedades mecánicas y transformar la deformación en esfuerzo (de Boor *et al.*, 2014).

Espesor

Al medir el espesor tenemos que tomar en cuenta que las superficies son rugosas, y en el caso de las películas delgadas también hay que tomar en cuenta que el sustrato tiene rugosidad y esto puede afectar la de la película, se puede conocer de 3 maneras:

- Espesor geométrico, medido en milímetros, nanómetros, etc., no toma en cuenta la composición, densidad, morfología o estructura, el lugar donde se encuentra la superficie y la interface se debe de saber.
- Espesor de masa, medido en microgramos por cm^2 , se puede convertir en espesor geométrico cuando se sabe la densidad, no toma en cuenta la composición, densidad o microestructura.
- Espesor de propiedad, mide algunas propiedades como la absorción de rayos X, fluorescencia de rayos X, etc., y se puede convertir en espesor

geométrico al saber las propiedades que dependen del espesor, las cuales se determinan por calibración.

Porosidad

En general no es deseable que las películas sean porosas, los poros pueden ser aislados, interconectados o atravesar desde la superficie de la película hasta la interfaz con el sustrato, estos afectan las propiedades de la película al otorgarle más área, lo cual le da mayor reactividad química, facilidad a la corrosión, etc. Para medirlos se emplean las técnicas de medición de densidad.

Propiedades mecánicas

Módulo de Young

El módulo de Young es una representación de la pendiente de la gráfica esfuerzo-deformación en su parte elástica, usualmente la película no se puede despegar del sustrato sin alterar sus propiedades, por lo que esta propiedad se mide, en conjunto con el sustrato, mediante el procedimiento de deflexión de una viga con pesos conocidos, la ductilidad se mide mediante un ensayo de flexión 4 puntos.

Dureza

Se define como la resistencia a ser rayado, usualmente se mide con máquinas especiales construidas para este fin llamadas durómetros, con indentadores de diamante y bajo escalas ya estandarizadas.

Propiedades Eléctricas

La resistividad de un material está dada por el producto de la resistencia y el área dividido entre el espesor (cm):

$$R_0 = \delta L/A... (2)$$

en donde δ es la resistencia (ohms-metro) L es la longitud (metros) y A es el área (metros cuadrados).

En una película cuadrada la resistencia entre caras laterales es la misma, debido a esto se le denomina resistividad de la placa

La resistividad se mide empleando cuatro puntas, dos en los extremos por donde se inyecta corriente y dos al centro que miden la caída de voltaje (método Van der Pauw).

Coeficiente de resistividad por temperatura (TCR)

El TCR de un material es la manera en que la resistencia cambia con la temperatura, en valores positivos la resistencia aumenta al aumentar la temperatura, para medirlo solo se necesita combinar un método para medir resistencia y un ambiente de temperatura controlada

Los parámetros más importantes de un material termoeléctrico son el coeficiente de Seebeck, la conductividad térmica y la conductividad eléctrica, para medir estos valores se pueden emplear distintos métodos, algunos de ellos se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Métodos de medición de parámetros importantes en los termoeléctricos

Parámetro	Sistema de caracterización	Comentario
Coeficiente de Seebeck	La muestra se coloca entre dos bloques de cobre donde se miden ΔT y ΔE (Raju and Rangarajan, 1990).	<ul style="list-style-type: none"> • 10 – 300 K • A través del espesor • Celdas poli cristalinas
	La diferencia de potencial y el cambio de temperatura son medidos a través de una fuente de calor y un depósito de calor	<ul style="list-style-type: none"> • 150 – 300 K • A través del espesor

	con la muestra en medio (Goldsmid, 1958).	
	Se usan termopares para medir las diferencias de temperatura y voltaje (Zhou and Uher, 2005).	<ul style="list-style-type: none"> ● 300 – 1300 K ● En bruto ● Sobre el plano
	La diferencia de potencial y el cambio de temperatura son medidos a través de una fuente de calor y un depósito de calor con la muestra en medio (Iwanaga <i>et al.</i> , 2011).	<ul style="list-style-type: none"> ● 296 – 1200 K ● En bulto ● A través del espesor
Conductividad eléctrica	Método de la sonda de dos puntos con un electrómetro para las mediciones (Manjula <i>et al.</i> , 1986).	<ul style="list-style-type: none"> ● 300 – 550 K ● A través del espesor
	Se usa el método de Van der Pauw con un nano voltímetro para medir la conductividad y temperatura (Raju and Rangarajan, 1990).	<ul style="list-style-type: none"> ● 10 – 300 K ● A través del espesor ● celdas poli cristalinas
Conductividad Eléctrica	Se mide la movilidad y la conductividad por medio del efecto Hall (Putley and Mitchell, 1958).	<ul style="list-style-type: none"> ● 20 – 500 K ● Sobre el plano
	Se usa un puente Wheatson modificado y corriente alterna (Goldsmid, 1958).	<ul style="list-style-type: none"> ● 150 – 300 K ● A través del espesor
Conductividad Térmica	El método del láser flash consiste en calentar un material homogéneo con un láser y	<ul style="list-style-type: none"> ● 77 -- 300 K ● A través del espesor

medir su temperatura contra el tiempo (Penco *et al.*, 2001).

Se envía una corriente a través de una cinta metálica a cierta frecuencia para calentar la muestra y la conductividad térmica se evalúa al medir la dependencia de las oscilaciones de la temperatura por parte de la frecuencia. (Wojciechowski *et al.*, 2009).

- 35 – 500 °C
- A través de la corriente

La conductividad térmica se calcula usando flujos de calor, y ecuaciones conocidas, aparte de suposiciones acerca del flujo de calor (Mitrani *et al.*, 2003).

- 278 – 293 K
- A través del espesor

2.10 Diseño de experimentos 2^k

El diseño de experimentos llamado 2^k se emplea cuando se requiere conocer cuáles de muchas variables independientes o factores tienen mayores efectos sobre una o varias variables de respuesta de un sistema bajo estudio (Castaño-Tostado and Domínguez-Domínguez, 2010). A pesar de la utilidad de los experimentos factoriales, comúnmente en experimentación científica / tecnológica se recurre a experimentos tipo OFAAT (One Factor At A Time) en los cuales se fijan todos los factores a excepción de uno, y a continuación se experimenta para obtener el valor más adecuado de este factor, se fija en este valor y se varía otro factor, este enfoque en los experimentos tiene varios inconvenientes, como lo son:

- Requiere más corridas experimentales para la misma precisión en la estimación de efectos
- No puede estimar interacciones entre factores
- Las conclusiones no son generales
- Puede perder condiciones óptimas

Los experimentos factoriales 2^k permiten experimentar simultáneamente con k factores en cada uno en 2 niveles bien establecidos, los cuales son propuestos por el investigador sabiendo de antemano que de haber un efecto ambos niveles producirán una diferencia medible en la variable respuesta, de ahí el nombre 2^k .

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Desarrollar un óxido ternario en película delgada de Cu-Al-O, por la técnica de evaporación en vacío mediante la apilación de capas metálicas, caracterizar sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales e identificar los factores importantes en la calidad microestructural.

3.2 Objetivos particulares

- Desarrollar apilamientos metálicos en películas delgadas para la formación de Cu-Al-O mediante el método de evaporación en alto vacío y realizar tratamientos térmicos en aire y nitrógeno.
- Caracterizar las propiedades ópticas y estructurales, así como cuantificar las propiedades eléctricas de las películas.
- Obtener el coeficiente de Seebeck del óxido ternario desarrollado.
- Identificar qué factores influyen en la microestructura de las películas ternarias Cu-Al-O.

4. Metodología

Se obtuvieron películas delgadas de aluminato de cobre (CuAlO_2) mediante la técnica de co-evaporación en alto vacío, partiendo de metales de alta pureza de Cu (99.999 %) y Al (99.999 %) a los cuales se les lavó con ácido clorhídrico (HCl al 50 %) para el Cu y con hidróxido de potasio (KOH al 40 %) para el aluminio, lo anterior con la finalidad de eliminar los óxidos en la superficie del material, así como cualquier otra impureza, se secaron con gas nitrógeno e inmediatamente se colocaron en la cámara de crecimiento del equipo de co-evaporación, el crecimiento se realizó en chalupas de tungsteno y/o molibdeno con dimensiones de 3 x 3/4 x 1/8 (Largo x ancho x profundidad) en pulgadas. Se colocaron los metales puros en las chalupas, se instaló el sustrato (vidrio Corning y cuarzo), posteriormente se cerró la cámara de vacío e inmediatamente se realizó el vacío, que consistió en un pre-vacío con una bomba mecánica o de paletas hasta alcanzar un bajo vacío del orden de 10^{-3} Torr (aprox. 15 minutos), posteriormente se encendió la bomba turbo molecular a 30,000 rpm (aproximadamente 15 minutos) una vez alcanzado un vacío de 7×10^{-6} Torr se comenzó el crecimiento. Previamente se desarrolló una curva de calibración, así como un estudio de la corriente a ser impuesta para la co-evaporación de los metales y la distancia fuente-sustrato para obtener películas delgadas con buenas características. Para la realización de la curva de calibración previamente se probó la corriente desde 120 hasta 200 amperes y el tiempo desde 30 segundos hasta 8 minutos.

Se identificaron las variables independientes o factores más representativos que influyen en la calidad de la película delgada depositada, las cuales se enuncian en la Tabla 2, adicionalmente en la Tabla 3 se indican las variables respuestas que se medirán a lo largo del experimento.

Tabla 2. Relación de los factores que influyen en la calidad de la película, así como sus valores propuestos y unidades

Variable	Niveles
Tipo de Oxidación	Nitrógeno/atmosfera abierta
Rampa de calentamiento	10-20°C/s
Tratamiento térmico (temperatura)	900-1000°C
Tratamiento térmico (tiempo)	4-6 hrs.

Tabla 3. Variables respuestas a medir en el experimento con sus unidades

Variable respuesta	Unidades
Ancho de banda prohibida	eV
Resistividad eléctrica	Ohm-cm
Pureza de fase	%
Coefficiente de Seebeck	$\mu\text{V/K}$

Para la elección de los factores se recurrió a trabajos previos (Yu and Yin, 2012; Zhang *et al.*, 2013; Dong *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014; Zuzjaková *et al.*, 2015) en donde se obtuvieron películas delgadas mediante depósito por plasma, y a trabajos en el laboratorio de materiales avanzados de la Universidad Autónoma de Querétaro, en los cuales se observó una influencia de dichas variables, no se estudió sistemáticamente, y el material fue diferente por lo que únicamente se toma en cuenta como una base para este experimento.

En la literatura se mencionan varios factores como importantes (Mattox, 2010), entre los cuales están:

- La condición del sustrato antes y después de la limpieza
- Detalles de la deposición, como el Angulo de incidencia, la distribución de la deposición, temperatura del sustrato, contaminación por gases.

- Detalles del crecimiento de la película en el sustrato, condensación y nucleación de los átomos que llegan, formación de interfaces, energía que recibe la película en formación, movilidad de los átomos que llegan.
- Proceso inmediato, como la oxidación de las capas, limpieza o bruñido de la capa superior.
- Reacciones y procesos post-deposición, reacción de la película con el ambiente, ciclos mecánicos o térmicos, corrosión, degradación, tratamientos superficiales ya sea físicos o químicos.

Para la elección de las variables dependientes se recurrió a la literatura, en muchos experimentos (Manjula *et al.*, 1986; Raju and Rangarajan, 1990; Yanagiya *et al.*, 2010; Han *et al.*, 2014; Ruttanapun *et al.*, 2014; Suriwong *et al.*, 2014) en los cuales se miden ciertos parámetros de un material, los cuales son importantes para clasificar un termoeléctrico, debido a que estos convierten calor en electricidad, sus conductividades eléctricas y térmicas, el ancho de banda prohibido para clasificarlo como semiconductor y un alto coeficiente de Seebeck son fundamentales en la clasificación como termoeléctrico.

El diseño experimental se realizó en el programa JMP versión 10 obteniendo una matriz de experimentos que se muestra en la figura 13.

		rampa	temperatura	tiempo	tipo oxidacion
	Whole Plots	calentamient...			
1	1	10	900	6	horno
2	1	15	1000	5	horno
3	1	20	900	4	horno
4	1	20	900	6	horno
5	1	20	1000	4	horno
6	2	10	900	4	horno
7	2	10	950	6	horno
8	2	15	900	6	horno
9	2	10	1000	4	horno
10	2	20	950	5	horno
11	3	10	900	4	atmosfera abierta
12	3	20	950	4	atmosfera abierta
13	3	15	900	6	atmosfera abierta
14	3	10	1000	6	atmosfera abierta
15	3	20	1000	6	atmosfera abierta
16	4	10	900	6	atmosfera abierta
17	4	10	1000	4	atmosfera abierta
18	4	20	900	4	atmosfera abierta
19	4	20	1000	4	atmosfera abierta
20	4	20	900	6	atmosfera abierta
21	5	20	1000	6	horno
22	5	10	1000	6	horno
23	5	15	950	4	horno
24	5	20	1000	4	horno
25	5	10	900	5	horno

Figura 13. Matriz de diseño experimental donde se muestran los diferentes tratamientos.

Caracterización

- Uv-Vis (Thermo scientific Genesys 10S UV-Vis)
- XRD (Panalytical Xpert pro, CuK α 1 $\lambda=0.1540598$ nm)
- Propiedades eléctricas (Hall effect measurement instrument HMS-3000)
- SEM (Nova NanoSEM)
- TEM (JEOL JEM-1010 y JEOL-JEM2010 LaB 6)

En la caracterización por Uv-Vis se usó como blanco el sustrato de cuarzo sin el aluminato de cobre, posteriormente se puso en el equipo la película de aluminato de cobre para medición de películas delgadas en un intervalo de longitud de onda de 190-1100 nm, se realizaron los cálculos a partir de los resultados de absorbancia

para encontrar el ancho de banda prohibida mediante la metodología de bandas parabólicas de Tauc para transiciones directas e indirectas (Zhang *et al.*, 2014).

La caracterización mediante difracción de rayos x se usó un equipo con tubo de rayos x de cobre con una longitud de onda de 1.54 Å, en un intervalo de 2θ de 15-90 grados con un ángulo rasante de 0.05° y un tiempo de integración de 18 minutos.

Las propiedades eléctricas se midieron en un equipo Loresta mediante la metodología de van der Pauw por cuatro puntas y el coeficiente de Seebeck mediante un multímetro Keithley 2400 y 2460, en función de la temperatura y el voltaje aplicado, para realizar esta medición se debe calentar/enfriar la muestra con dispositivos Peltier, micro voltímetros se emplean para tomar la medición del voltaje generado por dicho gradiente de temperatura.

Se realizaron medidas eléctricas por caracterización Hall para encontrar el número de portadores, tipo de semiconductor y corroborar la resistividad con el equipo Loresta descrito anteriormente.

Reactivos

- HCl (JT Baker 36.5-38%pureza)
- KOH (JT Baker)
- Cu (99.999 %) (Alfa Aesar)
- Al (99.999 %) (Alfa Aesar)
- Agua des-ionizada (18 MΩ) (Hycel)
- Nitrógeno (N₂ ultra-alta pureza 99.999%) (Infra)
- Chalupa de Tungsteno TED PELLA 84-8
- Sustrato de vidrio Corning, 25x75 (mmxmm)
- Sustrato de cuarzo (100) de 20x60
- Rejillas para muestras TEM y HRTEM

Equipo

- Equipo de co-evaporación (Leybold Vacuum Oerlikon Balzers)
- Horno horizontal programable con rampas de calentamiento (Lindberg Blue M)
- Vasos de precipitado
- Pinzas para muestras de acero inoxidable no magnético

5. Resultados

Pruebas preliminares

Debido a que los estudios preliminares del material fueron hechos en películas obtenidas con el método de depósito por plasma y a que el presente trabajo se refiere a un nuevo método de obtención (por depósito de vapor físico) se realizaron pruebas preliminares, con el objetivo de observar el comportamiento del material bajo diferentes temperaturas, en las cuales se depositó 300 nm de cada uno de los materiales, seguido de un tratamiento térmico de 4 horas en aire o nitrógeno a diferentes temperaturas, esto en concordancia con la literatura donde se observa 4 horas como el tiempo óptimo para el crecimiento de películas de aluminato de cobre.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en dichas pruebas

Uv-vis

La figura 14 a) muestra la gráfica del ancho de banda prohibido estimado a partir de las medidas de transmisión por medio del modelo de Tauc en función de la temperatura de tratamiento, para el material en cuestión se tienen publicados datos de ancho indirecto con valor de entre 2.7 y 3.5 eV (Zhang *et al.*, 2014) los valores obtenidos en las muestras tratadas en nitrógeno tienen un valor que corresponde con la literatura, ligeramente más elevado, lo cual puede deberse a la presencia de fases con mayor valor de ancho de banda, las cuales contribuyen a este corrimiento.

La figura 14 b) muestra un comparativo de los anchos de banda prohibidos estimados para las muestras tratadas en aire, puede observarse una clara diferencia con las de nitrógeno ya que sus valores son más bajos, esto puede deberse a una contribución de otras fases presentes en el material, los cuales no son aluminato de cobre, como pudieran ser di aluminato de cobre (CuAl_2O_4), óxido de aluminio (Al_2O_3) o algún óxido de cobre (CuO , Cu_2O) (Zuzjaková *et al.*, 2015).

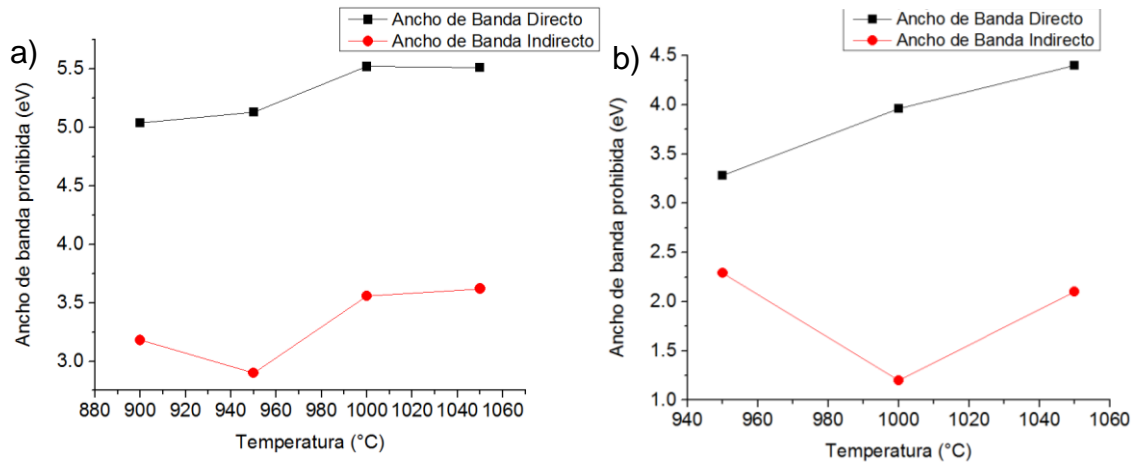


Figura 14 a). Ancho de banda prohibida de acuerdo a la temperatura de tratamiento en nitrógeno y b). Ancho de banda prohibida en función de la temperatura de tratamiento para las muestras tratadas en aire

Mediciones eléctricas

La figura 15 nos muestra la densidad de portadores mayoritarios, en ella se observa una caída en las temperaturas de 950 hasta 1000°C, esto puede deberse a un cambio de fase en el material a esta temperatura que cambia las propiedades eléctricas, se sabe por literatura (Zuzjaková *et al.*, 2015) que el aluminato de cobre es estable a altas temperaturas (>1000 K) mientras que el di aluminato de cobre es estable a temperaturas más bajas (600 K) por lo tanto un tratamiento a temperatura intermedia tiene una combinación de fases, esto podría estar generando el cambio drástico en el conteo de portadores mayoritarios.

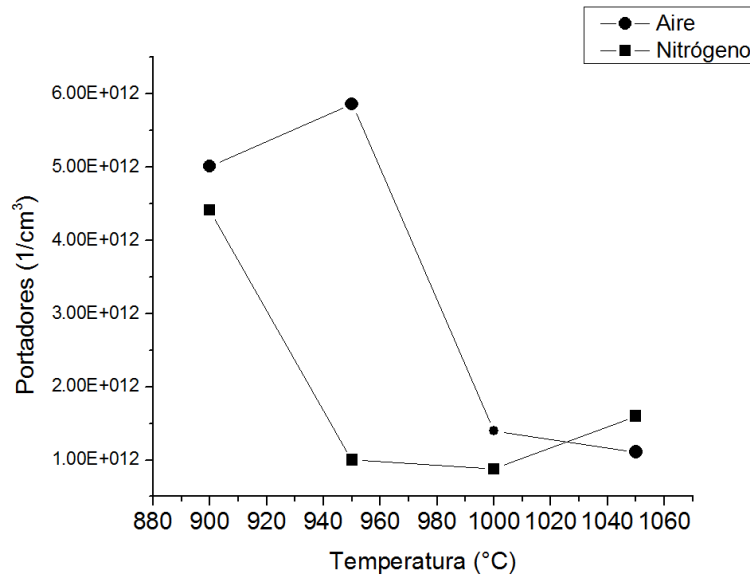


Figura 15. Grafica de la densidad de portadores mayoritarios en función de la temperatura de tratamiento

La figura 16 a) muestra la resistencia y la movilidad en función de la temperatura de tratamiento, en las películas tratadas en nitrógeno observamos una alta resistencia, por encima de $1\text{ M}\Omega$, lo cual no es adecuado para semiconductores, por tanto, la fase óxido de aluminio debe de estar presente, debido a que es la de mayor resistividad y transparencia, la movilidad también se ve afectada por la presencia de esta fase, esto concuerda con los resultados obtenidos por UV-Vis, en los cuales se observó fases de alta transparencia, el máximo se da cuando el tratamiento es a 900°C , con un valor superior a $1 \times 10^9\ \Omega/\text{cm}$, mientras que el mínimo se da a una temperatura de 950°C con un valor de $1 \times 10^7\ \Omega\text{-cm}$.

La figura 16 b) muestra la resistividad y movilidad de las muestras tratadas en aire, se puede observar que a pesar de tener una alta resistividad, la movilidad mejora después de los 1000 grados, esto puede deberse a la temperatura de formación del aluminato de cobre, aunque existen artículos que obtienen aluminato a temperaturas de $900\ ^\circ\text{C}$, en este caso tenemos valores de resistividad más bajos, aun así el valor más elevado es a 900°C con $1 \times 10^7\ \Omega\text{-cm}$ y el menor a 1000°C con un valor de $1 \times 10^6\ \Omega\text{-cm}$ (Zhang *et al.*, 2013).

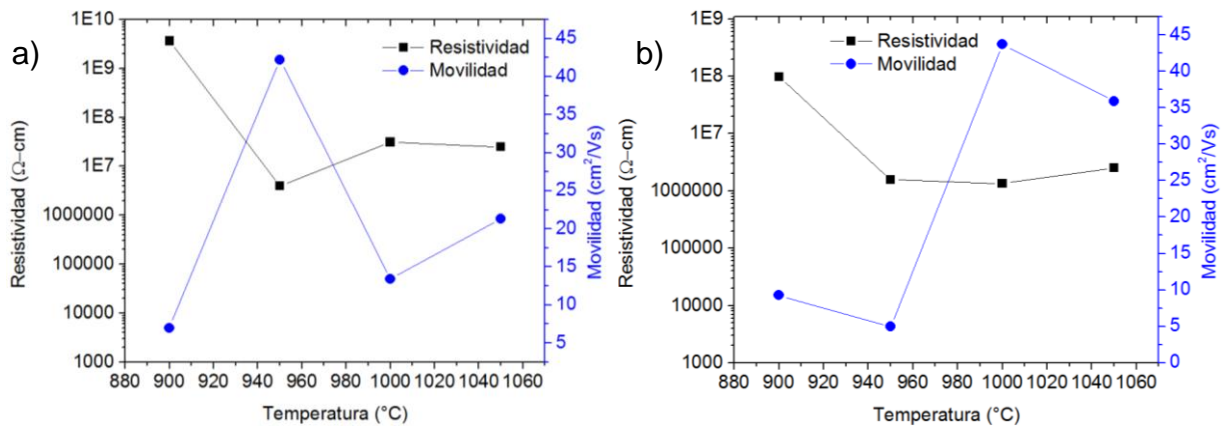


Figura 16 a. Grafica de la resistividad y movilidad para las muestras en nitrógeno en función de la temperatura de tratamiento y b. Grafica de la resistividad y movilidad para las muestras en aire en función de la temperatura de tratamiento

Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction, XRD)

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la figura 17, éstos muestran muchos picos característicos, de los cuales existen óxidos metálicos y di aluminato de cobre, siendo los de aluminato de cobre los más escasos, por ejemplo, tenemos picos característicos de aluminato de cobre (D roja) en 21° y 37°, los cuales corresponden a los planos (004) y (012) este último es el plano preferencial de este compuesto, por otro lado los planos más abundantes son los de di-aluminato de cobre (D naranja) en 27°, 36°, 56°, 60° y 64°, aquí no obtenemos el plano principal que es el (311), las fases de óxidos, denotadas por la A negra (óxido de aluminio), C rosa (óxido de cobre I) y C naranja (óxido de cobre II) a pesar de ser menos tienen la mayor intensidad, el refinamiento Rietveld presentado más adelante nos da una aproximación de la composición de fases.

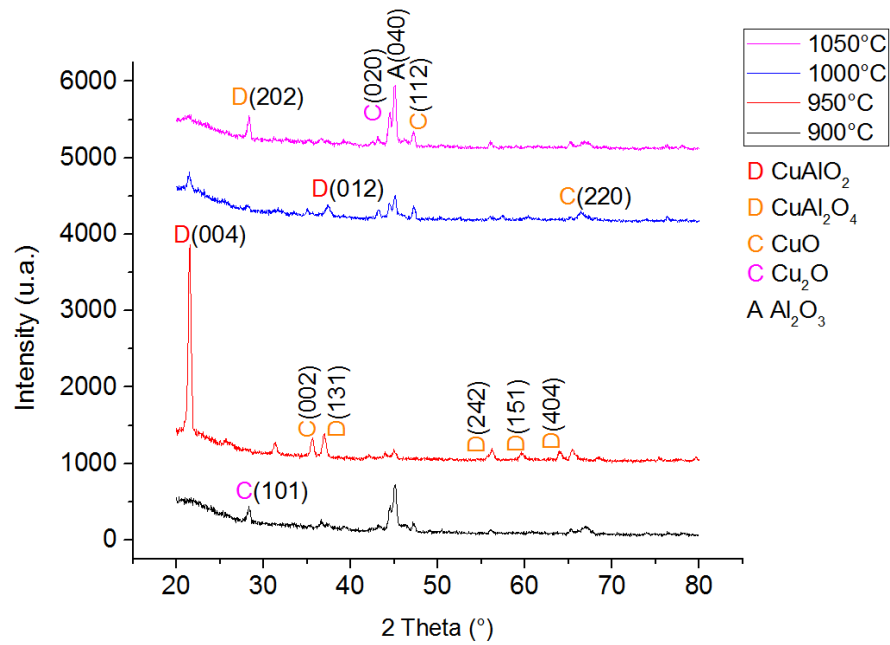


Figura 17. Patrón de difracción de rayos X de las muestras en aire

Como puede observarse en la figura 18, las muestras tratadas en nitrógeno tienen una naturaleza con menos orden que las de aire, incluso se obtiene una muestra totalmente amorfa, la de temperatura de tratamiento térmico a 1000°C, que, a pesar de tener buenas propiedades de transmisión, la alta resistividad y su baja cristalinidad, en este caso aun encontramos el pico principal de la fase Delafosita (012)

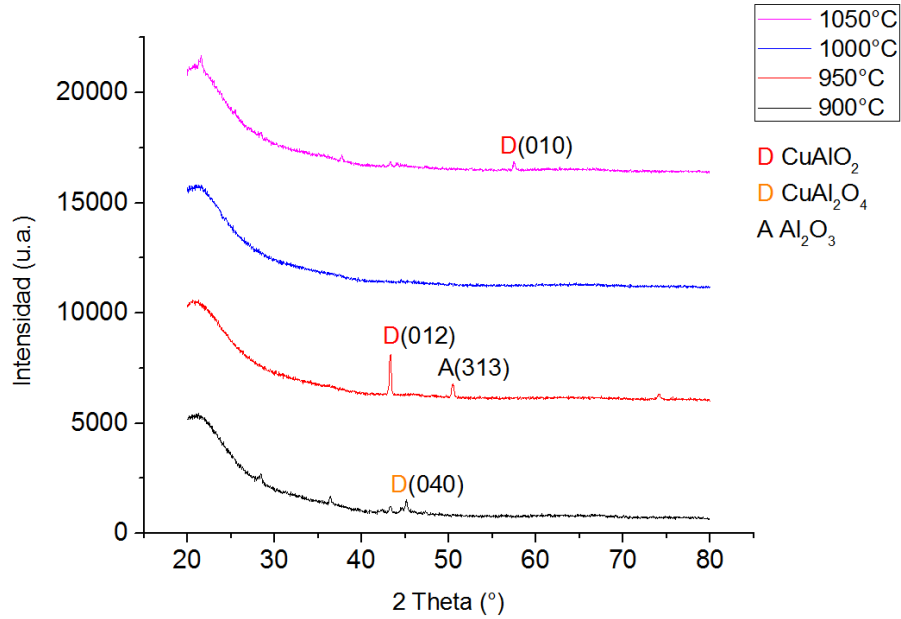


Figura 18. Patrón de difracción de rayos X para las muestras tratadas en nitrógeno

Empleando el software de simulación Match! 3 se hace el refinamiento Rietveld para conocer qué cantidad de material tenemos a partir del patrón de difracción de rayos X, la tabla 4 contiene los resultados obtenidos

Tabla 4. Composición en porcentaje de material en las películas delgadas

Nitrógeno 4 h			
Temperatura (°C)	CuAlO ₂ (%)	CuAl ₂ O ₄ (%)	Óxidos (%)
900	43.5	3.7	52.8
950	33.3	14.1	52.6
1000	amorfo	amorfo	amorfo
1050	37.9	0	62.1
Aire 4 h			
Temperatura (°C)	CuAlO ₂ (%)	CuAl ₂ O ₄ (%)	Óxidos (%)
900	9.9	0	90.1
950	31.5	68.5	0
1000	14.5	0	85.5
1050	6.5	10.1	83.4

Los resultados concuerdan muy bien con lo publicado por Zuzjaková *et al.* (2015) al existir una mayor cantidad de óxidos en las películas con la atmosfera protectora de nitrógeno, esto debido a que el enfriamiento progresivo que se llevó a cabo permitió al aluminato de cobre descomponerse en los óxidos precursores, los cuales son más estables a temperatura ambiente, esto sin pasar necesariamente por la fase de aluminato de cobre, mientras que las películas sin la atmosfera protectora podemos observar que hay una mayor cantidad de esta fase, sin embargo, aun encontramos películas en las cuales la degradación fue completa y la mayor parte de la película es un óxido metálico binario (óxido de aluminio u óxido de cobre).

Diseño experimental

Los resultados de las pruebas preliminares indicaban una muy poca cantidad de aluminato de cobre, debido a esto se estudió el efecto de las variables independientes en el porcentaje de pureza de la fase aluminato de como una medida cuantitativa de la calidad de la película, adicionalmente se hicieron pruebas para corroborar lo anterior y compararlo con la literatura

Tabla 5. Resumen de las propiedades de las películas delgadas

Muestra	CuAlO ₂	CuAl ₂ O ₄	Óxidos	Resistividad (Ω-cm)	Eg directo (eV)
1	49.7	0.1	50.2	340000	3.35
2	19.6	49.8	30.6	376000	3.28
3	10.7	88.5	0.8	375000	3.04
4	19.7	59.6	20.7	411000	3.13
5	22.8	77.2	0	390000	3.59
6	38.4	61.6	0	372000	3.56
7	41.4	58.6	0	375000	3.29
8	31.4	67.6	1	360000	3.21
9	15.5	83	1.5	378000	3.59
10	26.3	66.4	7.3	423000	3.66
11	10.2	0	89.8	373000	4.57
12	24	46.9	29.1	362000	3.79
13	48.3	51.7	0	388000	3.87
14	72	28	0	385000	3.64

15	70.9	0	29.1	388000	3.47
16	69.1	30.9	0	75000	3.23
17	16.6	13	70.4	371000	4.03
18	89.8	0	10.2	310000	4.11
19	83.9	0	16.1	70000	4.46
20	34.9	65.1	0	396000	3.61
21	17.8	12.5	69.7	355000	3.45
22	6.7	11.4	81.9	389000	4.52
23	83.1	7.5	9.4	377000	3.49
24	72.7	27.3	0	406000	3.9
25	82.7	17.3	0	396000	3.35

De la tabla se puede observar claramente una mejora en cuanto a la cantidad de aluminato de cobre presente en la película con respecto a las pruebas preliminares, denotado por el color, rojo para aluminato y naranja para di aluminato, en la mayoría de los casos tenemos una cantidad baja o nula de óxidos metálicos, teniendo aluminato de cobre y di aluminato de cobre presentes en las películas como lo publica Zuzjaková *et al.* (2015), el hecho de tener menos fase óxido de aluminio produce una caída en la resistencia hasta un valor de $3-4 \times 10^5 \Omega$, lo cual aún es alto, sin embargo se redujo a la mitad comparando con las pruebas preliminares, el ancho de banda prohibido se mantiene en el rango de los 3 eV, corresponde a los valores publicados (Yu and Yin, 2012; Zhang *et al.*, 2014), dentro de estos valores hay algunos por arriba de los 4 eV, son aquellos donde el porcentaje de óxido metálico se mantiene alto, al ser un material transparente se incrementa el valor del ancho de banda prohibido, aunque debido a que la caracterización por espectroscopia UV-Vis es puntual, existe una discrepancia entre el valor publicado y el obtenido en el experimento.

La resistividad tan elevada aún en las muestras con alta pureza de aluminato de cobre, está relacionada con la morfología superficial de las películas, al ser los materiales inmiscibles entre sí, generan propiedades anisotrópicas, lo cual puede generar mediciones de resistividad altamente variables, imágenes de microscopia electrónica de transmisión (TEM) fueron obtenidas para corroborar si existe mezcla de fases en las películas y se muestran en las figuras 19 a) y b), en las cuales

podemos observar diferentes fases coexistiendo como inmiscibles en el material, las cuales aparecen como inclusiones en la matriz del material más abundante.

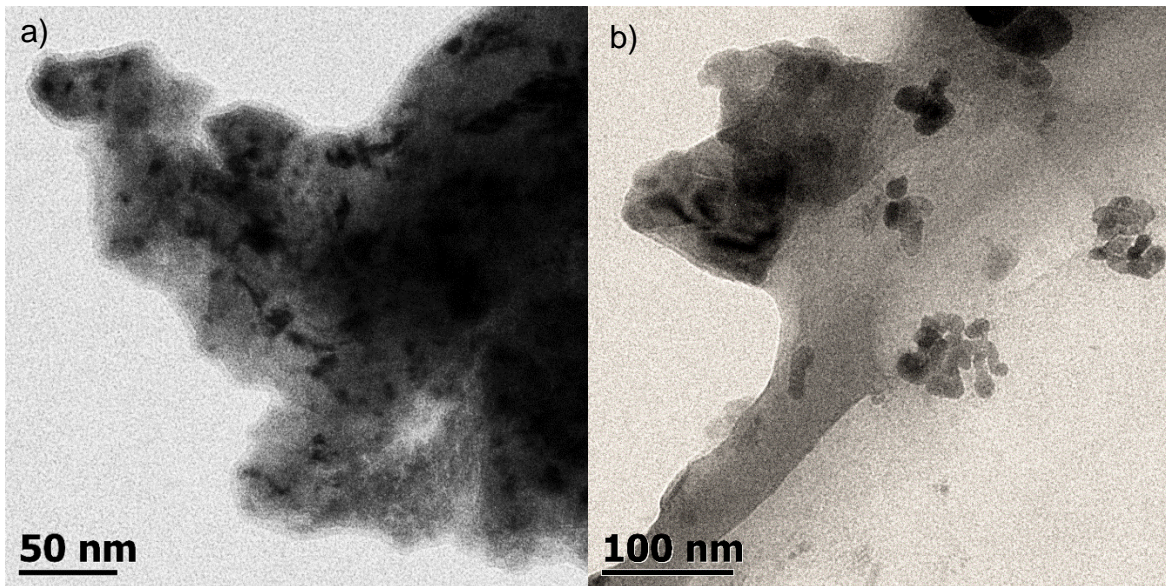


Figura 19 a). Imagen de TEM de la muestra de di aluminato de cobre y b). Muestra de aluminato de cobre

La rápida descomposición del aluminato de cobre en di aluminato de cobre, y este a su vez en óxidos metálicos se debe principalmente a dos fenómenos, la preferencia de lugar debido a la energía (Jacob and Alcock, 1975; Bolt *et al.*, 1998) y a la energía inter-granular (Bolt *et al.*, 1998), ésta última es predominante en las películas de Cu-Al-O, de modo que una película más poli-cristalina se descompondrá más rápidamente que una de mayor cristalinidad, las figuras 20, 21

y 22 muestran los patrones de difracción de rayos X de distintas muestras con diferente cristalinidad.

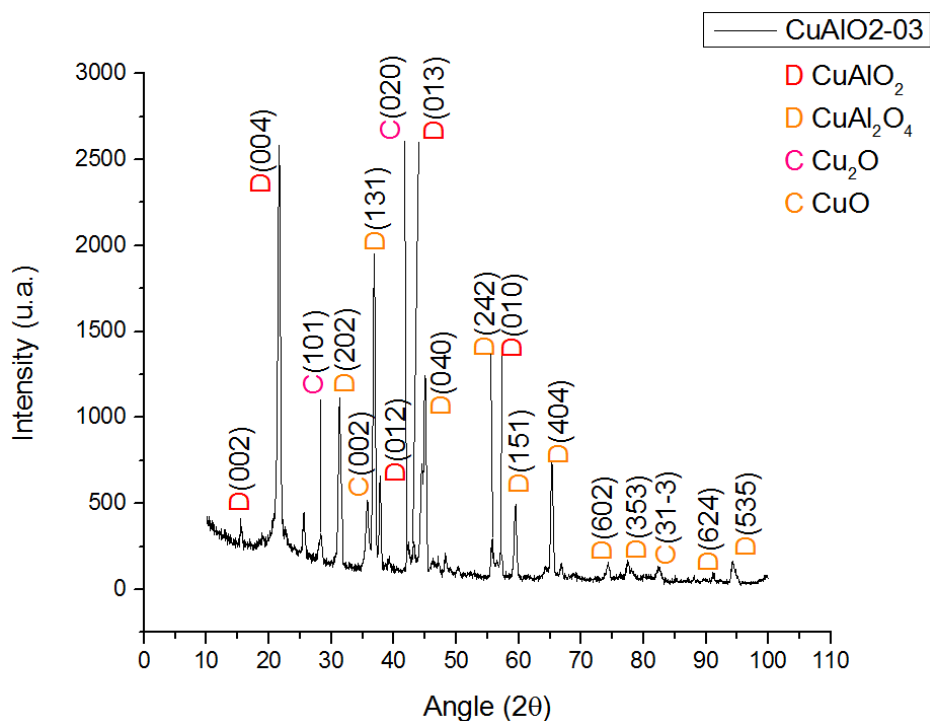


Figura 20. Patrón de rayos X donde se muestra una mayor cantidad de di aluminato (88.3%)

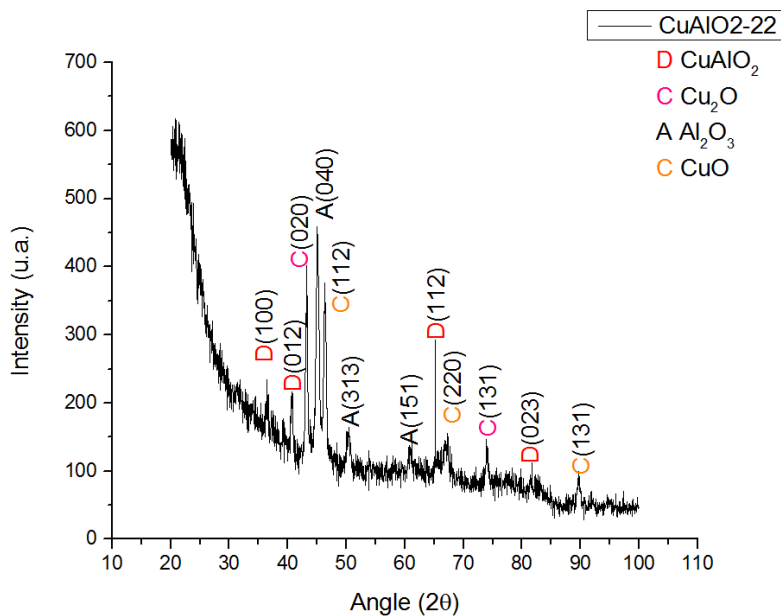


Figura 21. Patrón de rayos X donde se muestra una mayor cantidad de óxidos (81.9%)

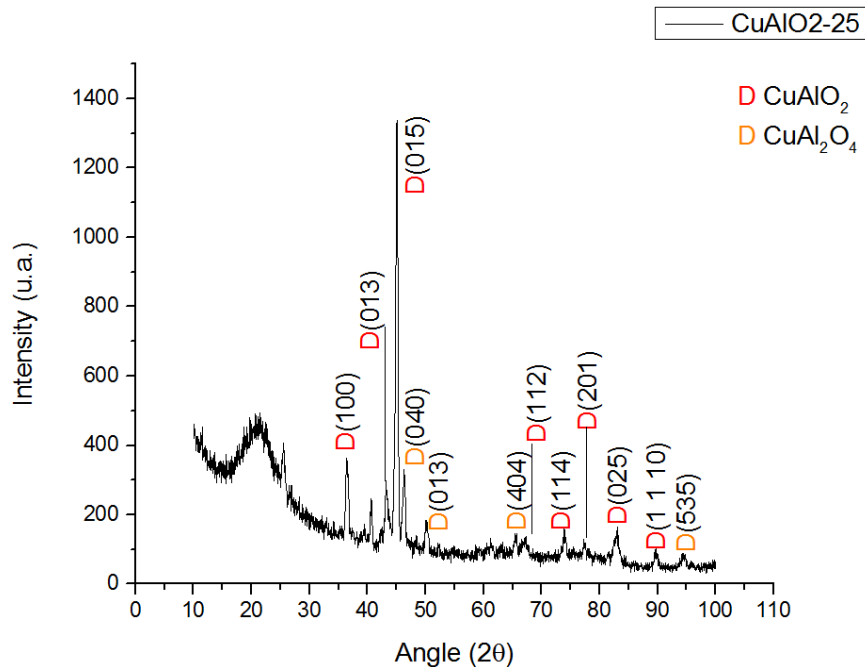


Figura 22. Patrón de rayos X donde se muestra una mayor cantidad de aluminato de cobre (82.7%).

De las figuras se puede observar que una mayor cantidad de picos, más polí cristalino, genera una descomposición más rápida del material, mientras que la muestra con el menor número de picos, menos polí cristalina, tiene una menor degradación, lo cual concuerda con los estudios previos (Bolt *et al.*, 1998; Zuzjaková *et al.*, 2015).

Los planos cristalinos se corroboraron por medio de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), mediante el empleo de transformadas de Fourier se estimó la distancia inter planar, la cual se encuentra indexada en los ICDD PDF junto a los índices de Miller que corresponden a dicho plano, las figuras 23 a 29 muestran los planos identificados y su distancia interplanar correspondientes de una muestra de aluminato de cobre

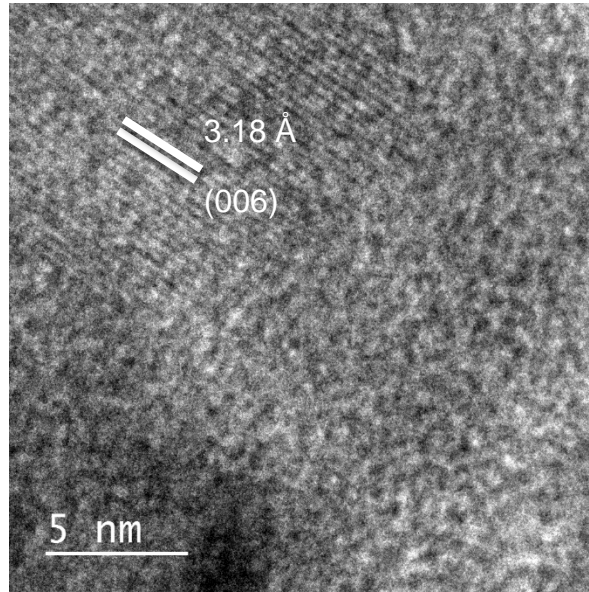


Figura 23. Imagen de HRTEM en la que se muestra un plano de aluminato de cobre (PDF#21-0276)

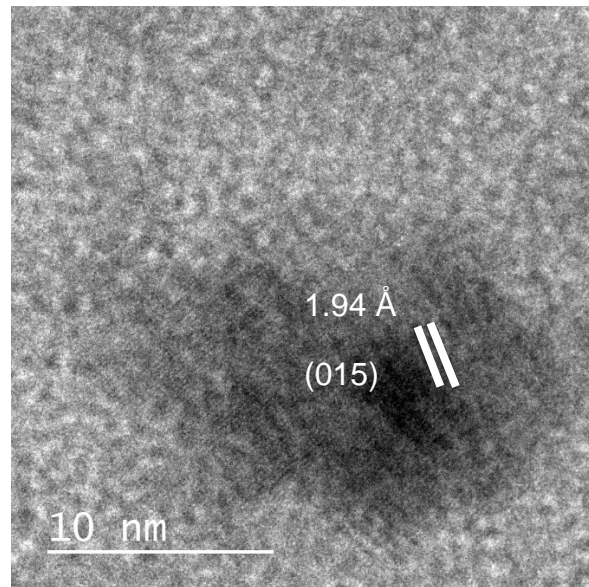


Figura 24. Imagen de HRTEM que muestra un plano de aluminato de cobre (PDF#21-0276)

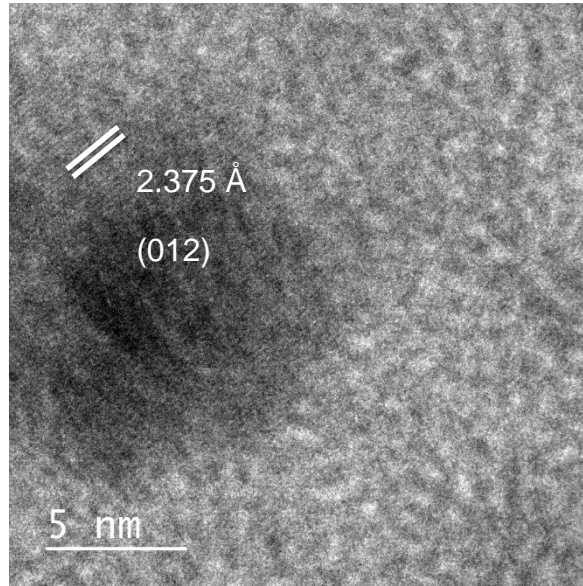


Figura 25. Imagen de HRTEM que muestra el plano principal del aluminato de cobre (PDF#35-1401)

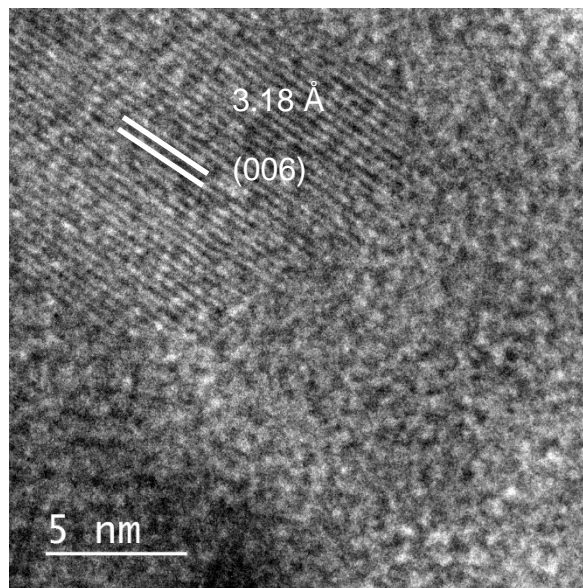


Figura 26. Imagen de HRTEM que muestra un plano del aluminato de cobre (PDF#21-0276)

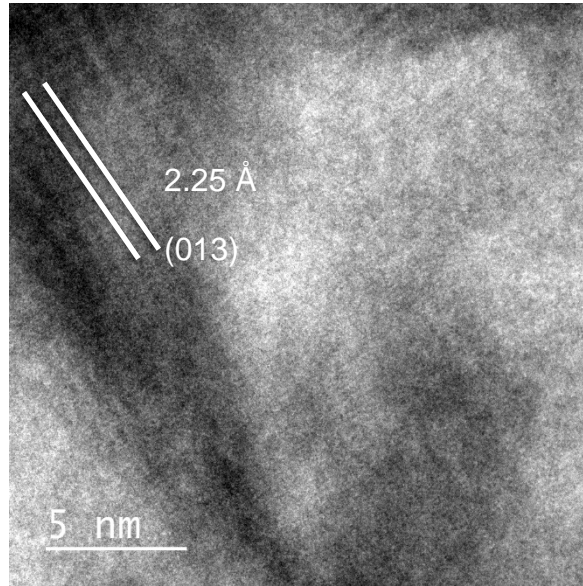


Figura 27. Imagen de HRTEM que muestra un plano de aluminato de cobre (PDF#21-0276)

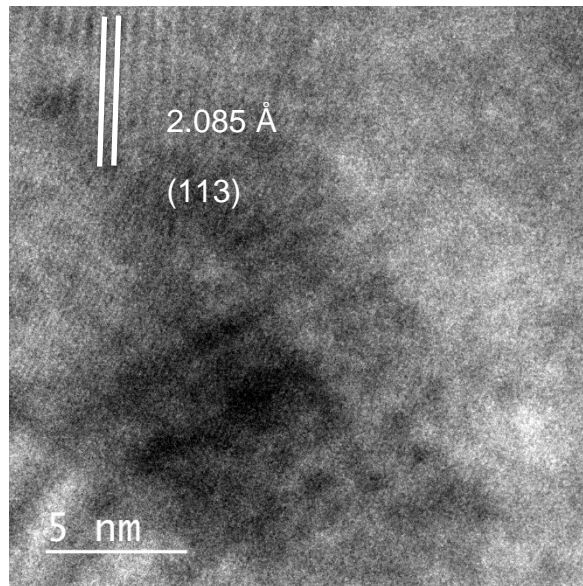


Figura 28. Imagen de HRTEM que muestra un plano de óxido de aluminio alfa (PDF#46-1212)

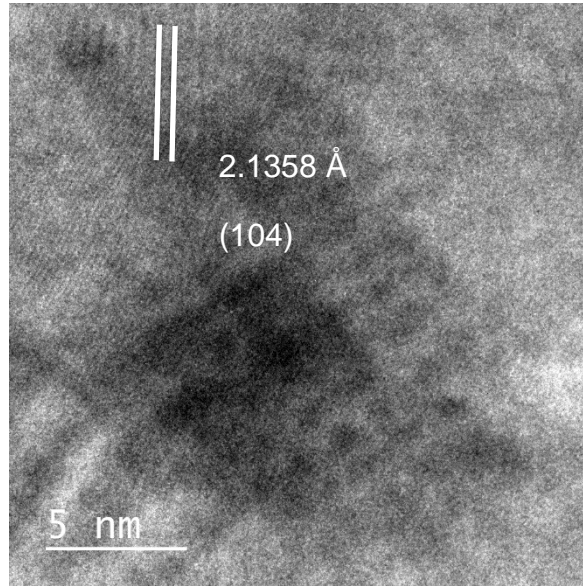


Figura 29. Imagen de HRTEM que muestra un plano de aluminato de cobre (PDF#35-1401)

Las mediciones de HRTEM confirmaron la presencia de planos cristalinos del aluminato de cobre, incluyendo el plano principal (012) se localizó también un plano cristalino perteneciente al óxido de aluminio alfa debido a que se había iniciado la descomposición del material en sus óxidos precursores, lo cual corrobora los valores obtenidos en la difracción de rayos X.

Así mismo se identificaron los planos por medio de difracción de área selecta por electrones (Selected Area Electron Diffraction, SAED) para corroborar las observaciones anteriores, la figura 30 muestra los planos identificados en la muestra de aluminato de cobre, la letra D naranja denota el di-aluminato, la D roja el aluminato y la A blanca el óxido de aluminio

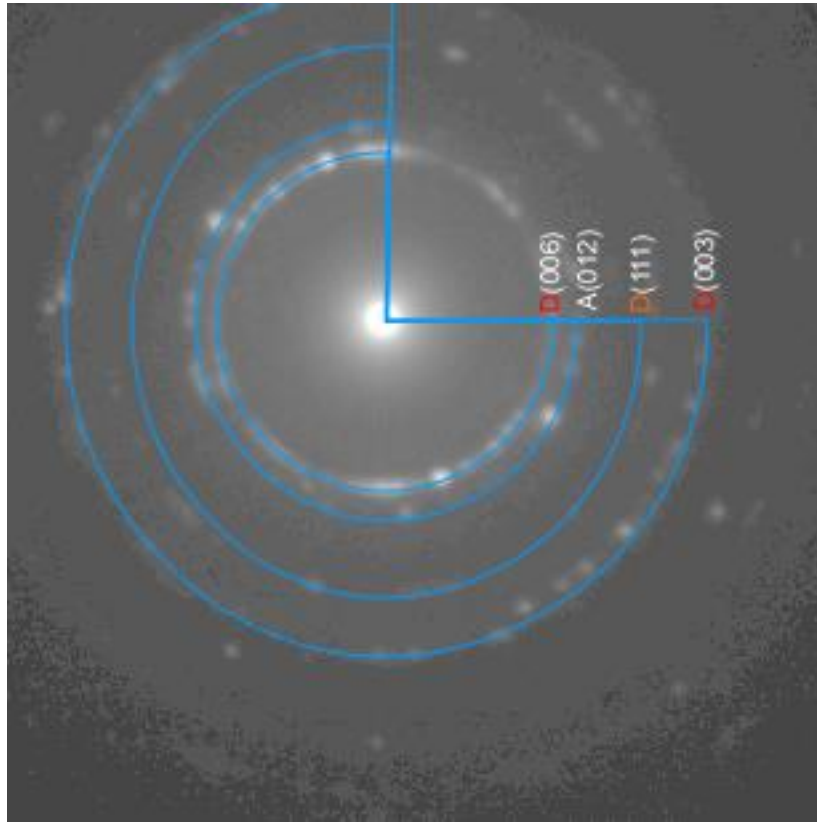


Figura 30. Imagen SAED de la muestra de aluminato

La muestra de di aluminato de cobre también se caracterizó por medio de HRTEM y se hallaron 5 planos cristalinos, las figuras 31 a 35 muestran estos resultados

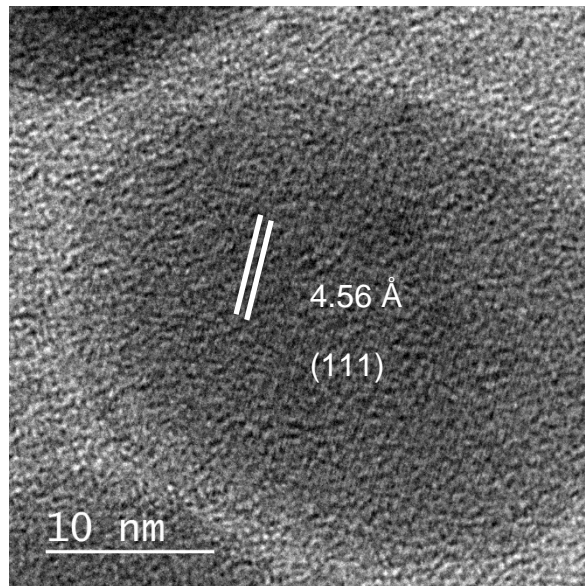


Figura 31. Imagen de HRTEM que muestra un plano perteneciente al óxido de aluminio gamma (PDF#10-0425)

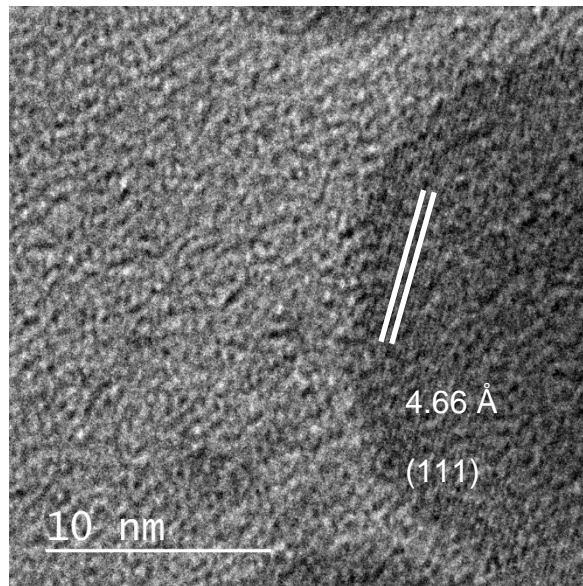


Figura 32. Imagen de HRTEM que muestra un plano perteneciente a di aluminato de cobre (PDF#33-0448)

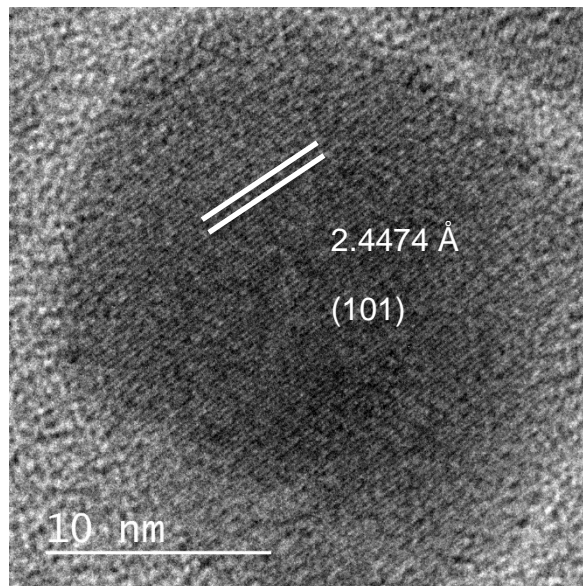


Figura 33. Imagen de HRTEM que muestra un plano de aluminato de cobre (PDF#35-1401)

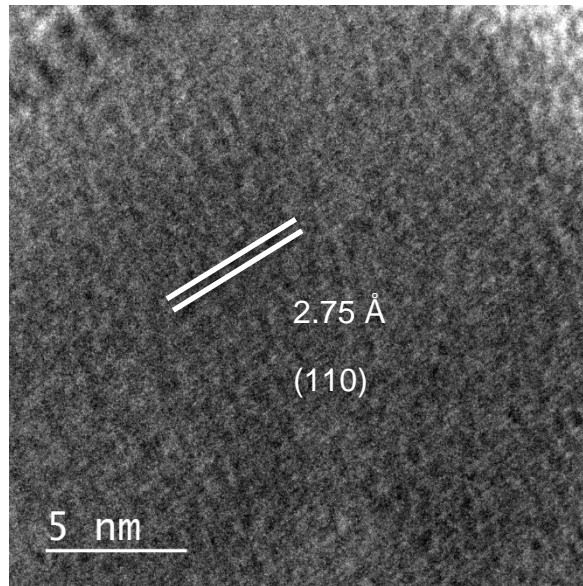


Figura 34. Imagen de HRTEM que muestra un plano de óxido de cobre II (PDF#41-0254)

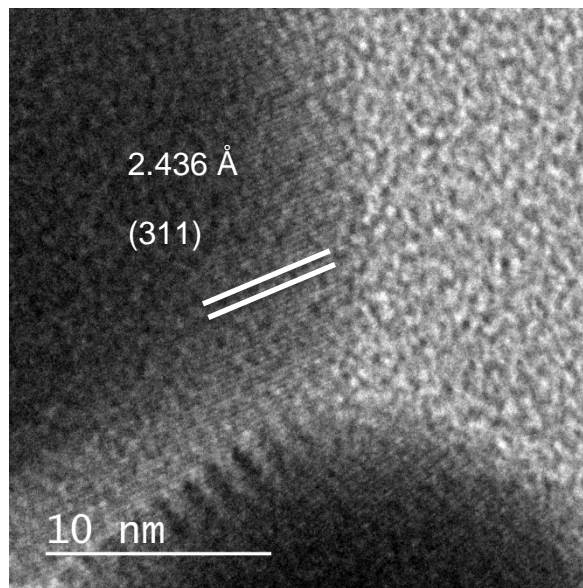


Figura 35. Imagen de HRTEM que muestra el plano principal del di aluminato de cobre (PDF#33-0448)

En la muestra de di aluminato de cobre se identificaron más fases por medio de HRTEM, esto concuerda con las mediciones de TEM donde se observaba una mezcla de fases, sin embargo, se identificaron 2 planos de aluminato de cobre, entre ellos el principal de (311) por lo que se puede concluir que el material se obtuvo con

buena pureza (>89%), lo cual concuerda con resultados anteriores obtenidos por refinación Rietveld mediante los resultados de difracción de rayos X.

La imagen SAED de la muestra de aluminato corroboró los planos identificados por medio de HRTEM, como lo muestra la figura 36.

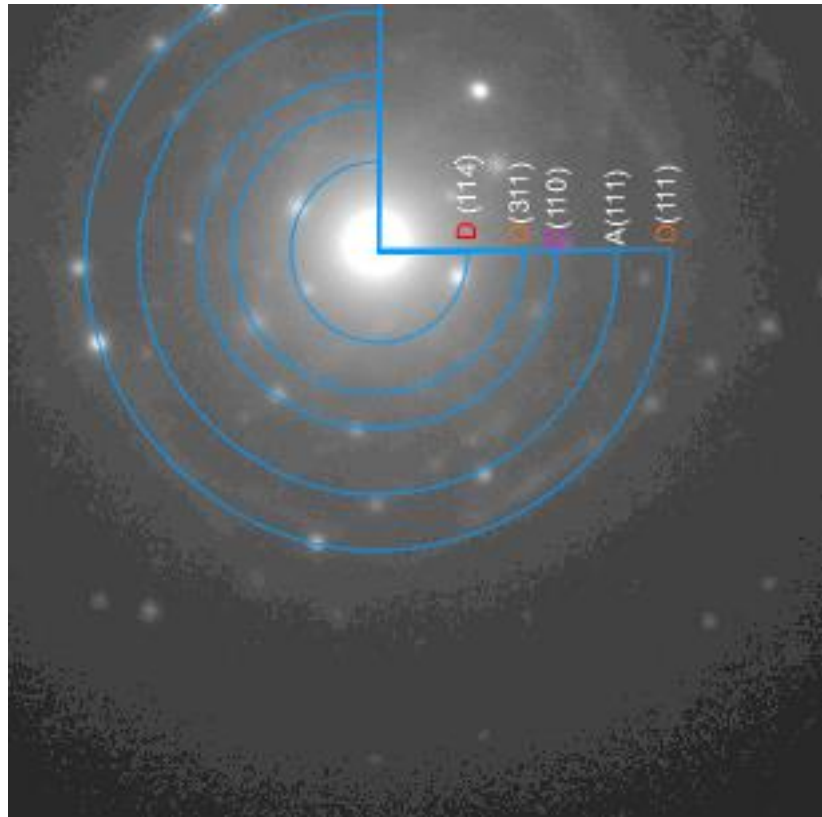


Figura 36. Imagen de SAED para la muestra de di-aluminato

Se calculó el valor promedio del tamaño de cristal para corroborar las observaciones anteriores, hallando que, en muestras con mayor contenido de cobre, las muestras con mayor tamaño de cristal son más puras de fase aluminato de cobre como lo muestra la figura 37, cuyo comportamiento se invierte cuando hay mayor cantidad de aluminio.

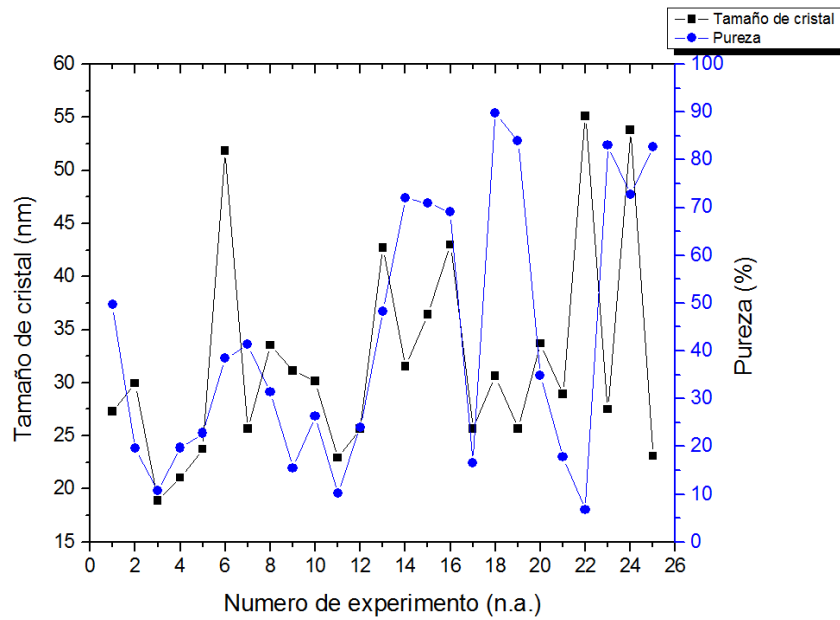


Figura 37. Tamaño de cristal calculado y pureza de fase en función del número de experimento

Las mediciones de efecto Seebeck se muestran en la tabla 6, de las muestras se seleccionaron las mejores en cuanto a su composición, valor de ancho de banda prohibido y resistividad para su medición

Tabla 6. Valores medidos de coeficiente de Seebeck en las muestras seleccionadas

Muestra	Coeficiente de Seebeck($\mu\text{V/K}$)
1	28.4
2	26.3
3	19.7
4	12.7
5	18.1
6	4.75
7	10.1
13	-2.5
14	-0.4
15	11.8
16	15.4
20	16.7
23	4.1
24	0.3
25	-1.4

El valor bajo de coeficiente de Seebeck puede explicarse por la alta resistividad del material, dado que hay poca cantidad de portadores mayoritarios, una baja cantidad de ellos se moverá al haber un gradiente de temperatura, sin embargo, los valores obtenidos corresponden a un material con semi conductividad tipo P, lo cual concuerda con los valores obtenidos en trabajos anteriores (Yu and Yin, 2012; Ruttanapun *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014).

Espectroscopia de rayos X por energía dispersa (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS)

Se realizaron análisis de espectroscopia de dispersión de energía por rayos X para conocer la composición de las películas en porcentaje en peso, la tabla 7 incluye los resultados de la caracterización.

Tabla 7. Composición en % peso de las películas en el experimento

	Cu	Al	O	Si	C
Muestra 1					
42.106	9.32	35.176	0.978	12.42	
Muestra 2					
45.98	7.6475	35.2475	1.0175	10.1125	
Muestra 3					
22.3875	6.2425	50.8425	10.5025	10.0225	
Muestra 4					
31.975	8.315	48.9525	10.7525	0	
Muestra 5					
21.34	19.4025	58.5075	0	0	
Muestra 6					
31.57	13.7875	49.3675	5.48	0	
Muestra 7					
24.8675	11.14	55.3425	8.6475	0	
Muestra 8					
30.47	12.73333333	42.8266667	3.813333333	0	
Muestra 9					
43.92	11.2366667	43.35333333	1.49666667	0	
Muestra 10					
34.67	15.0166667	46.42333333	3.88666667	0	

Muestra 11				
11.9366667	24.9566667	59.8866667	3.22	0
Muestra 12				
6.55333333	13.1333333	67.3633333	12.95	0
Muestra 13				
18.93	20.8875	56.7025	3.3975	0
Muestra 14				
3.53	1.095	71.745	23.63	
Muestra 15				
30.1625	17.775	48.895	3.1675	0
Muestra 16				
4.625	2.395	70.9925	21.98	0
Muestra 17				
6.75	23.92	62.4466667	6.88333333	0
Muestra 18				
6.26333333	26.7833333	64.4233333	2.53	0
Muestra 19				
0.82	9.245	65.665	23.86	0
Muestra 20				
34.355	12.23	49.835	3.58	0
Muestra 21				
8.29	21.8333333	63.2866667	6.59	0
Muestra 22				
7.64	13.7466667	65.03	13.55	0
Muestra 23				
12.1525	21.8075	60.8	5.2375	0
Muestra 24				
9.875	23.5225	62.525	4.0725	0
Muestra 25				
14.3975	21.4825	59.015	5.105	0

Se incluyen 3 muestras con contaminación por carbono, dicha contaminación pudo haber ocurrido en la etapa del tratamiento térmico, algún material orgánico que se depositara en la película y terminara siendo calcinado por la temperatura elevada.

La tabla muestra un porcentaje alto de oxígeno, debido a que es el elemento mayoritario en los compuestos en la película, en cuanto al silicio presente en las mediciones, se debe principalmente al cuarzo que se utilizó como sustrato, las

películas más delgadas son las que muestran una mayor composición de silicio, debido a la penetración del haz de rayos X en la muestra.

Se puede observar en la tabla 7 que la composición de las películas incluye una relación más o menos estable de cobre aluminio, sin embargo, a partir de la muestra 15, que es cuando la pureza comienza a elevarse, hallamos una mayor cantidad de aluminio en comparación con el cobre, la baja disponibilidad de aluminio en los primeros experimentos es probable que se deba a la re evaporación del material en el tratamiento, la cual provoca una menor cantidad de óxido de aluminio disponible para reaccionar con el cobre.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología superficial, así como el espesor de las películas fue corroborada por medio de microscopia electrónica de transmisión, las figuras 38, 39 y 40 muestran los resultados en la película de di aluminato de cobre

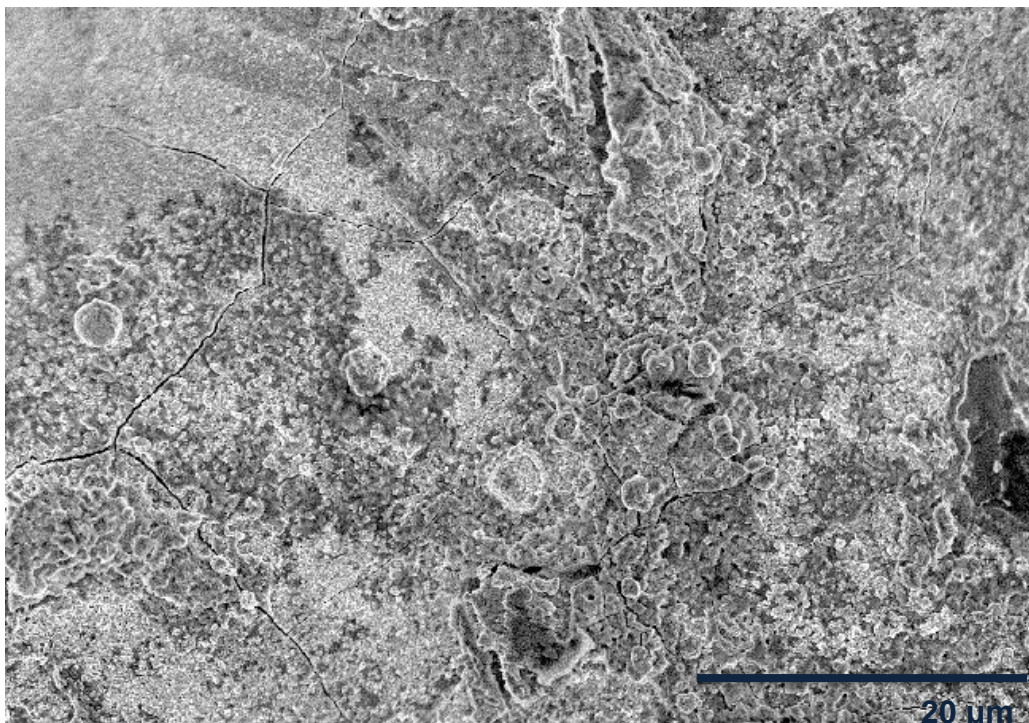


Figura 38. Imagen de SEM que muestra la superficie del di aluminato

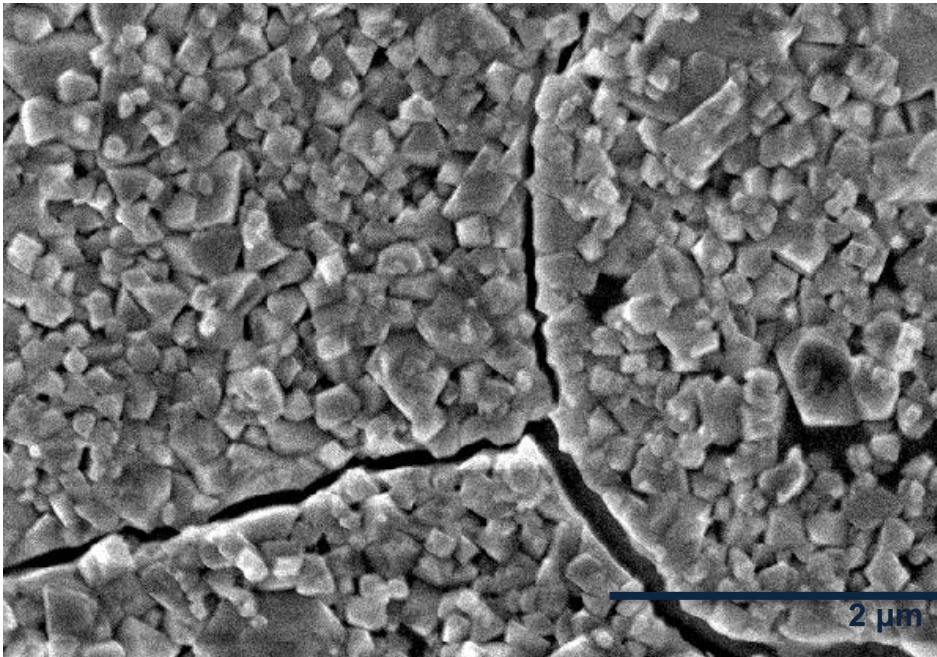


Figura 39. Imagen de SEM que muestra las grietas en la superficie del aluminato

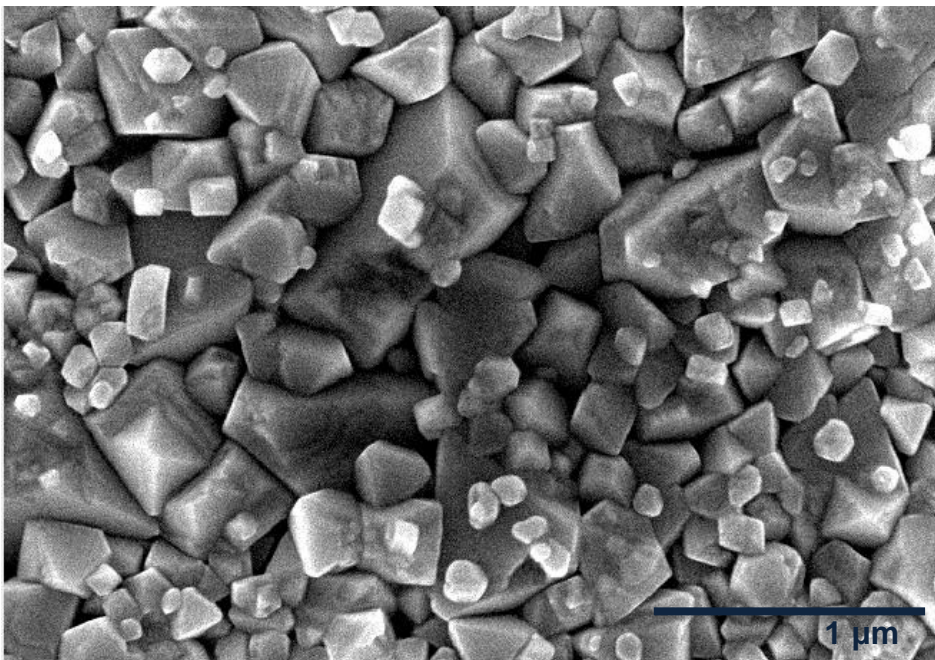


Figura 40. Imagen de SEM que muestra la morfología de la superficie de la muestra de di aluminato

Se puede observar de las muestras la rugosidad de la muestra, así mismo el tamaño pequeño de cristal, que en esta muestra promedio 18 nm en los cálculos realizados

en base a los resultados de XRD, esto se debe a la velocidad de enfriamiento elevada, misma que ocasiono la fractura de la muestra debido al esfuerzo térmico al que se sometió, el agregado de forma cubica también se puede observar en el detalle de la figura 38, donde se aprecia de manera clara la geometría superficial de la muestra de di-aluminato, el cual posee una estructura cubica (Leu *et al.*, 2007).

La fractura y el tamaño de cristal pequeño son esenciales al tratar de entender por qué razón la muestra es tan resistiva, una gran cantidad de fronteras de grano ofrecen elevada resistencia al paso de los portadores mayoritarios, mientras que una discontinuidad en el material incrementa de manera sustancial la resistencia al paso de la corriente en la muestra.

Para los fines de catálisis, una elevada área superficial, así como bordes afilados, son deseables, puesto que estas serán áreas reactivas que intervendrán en el proceso.

En cuanto a la película de aluminato de cobre, las imágenes 40 y 41 muestran los resultados de las microscopias

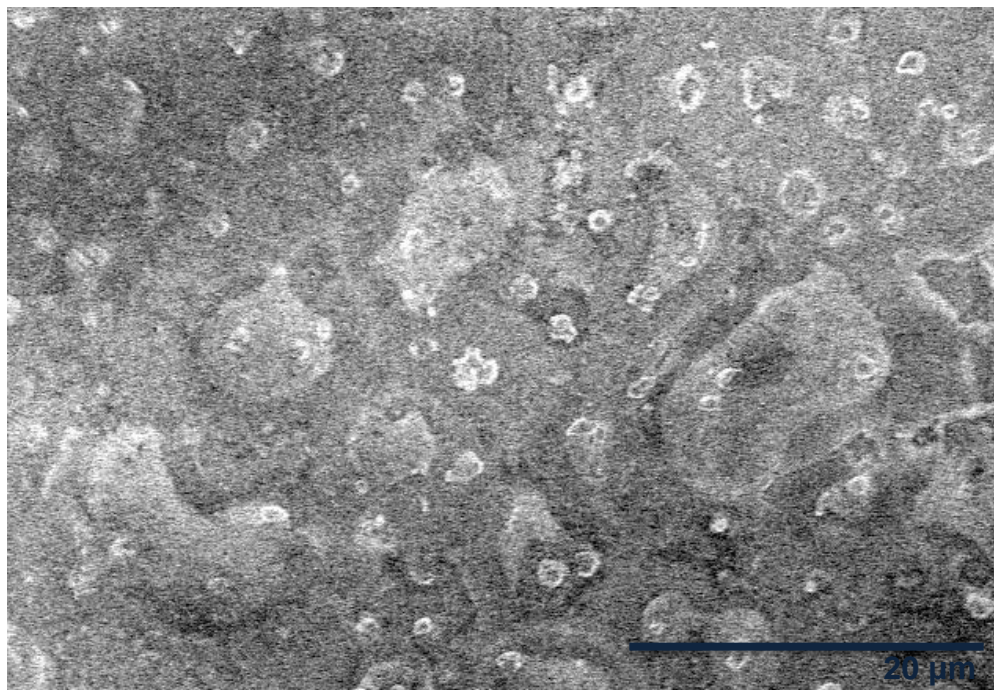


Figura 41. Imagen de SEM que muestra la superficie del aluminato de cobre

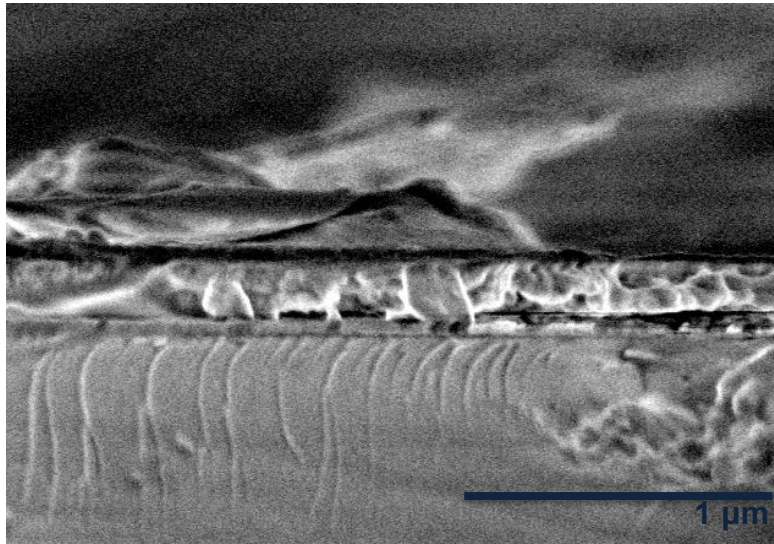


Figura 42. Imagen de SEM que muestra el espesor de la película de aluminato de cobre

Como se puede observar en las imágenes, la película de aluminato no tiene una morfología uniforme, se pueden observar cambios de contraste en la superficie debidos a cambios bruscos en el espesor de la película, la diferencia en la densidad de ambos materiales presentes pudiera ser una razón para este cambio en el contraste de la imagen.

El detalle del sustrato en la parte de debajo de la imagen 39 b) muestra el área se sección transversal en donde se puede observar la dureza del material al observar la fractura frágil, también se puede observar como el material es denso y no es visible la inter fase entre el material ya que se creció a partir del apilamiento de Cu/Al y su posterior tratamiento térmico, al contrario de la muestra de di aluminato, esta película no se encuentra fracturada en su superficie, probablemente debido a la menor dureza del aluminato en comparación con el di aluminato que le confiere mayor elasticidad.

Los valores elevados de la resistencia en este caso pueden deberse al cambio brusco en el espesor provocado por la inmiscibilidad de fases que tienen distintas propiedades.

Discusión y elección

De los resultados presentados con anterioridad se puede concluir que las condiciones para obtener el material no son las más adecuadas para obtener una alta pureza (> 99%), debido a que el material requiere un tratamiento térmico con una rampa de calentamiento y enfriamiento específicos que no se pueden obtener con equipo de laboratorio convencional, debido a las rampas de enfriamiento y calentamiento (ver tablas 8 y 9) que se requieren, sin embargo, el experimento ayudo a comprender más a profundidad los factores que intervienen en la calidad micro estructural del sistema Cu-Al-O para su posterior uso en la fabricación de materiales para un uso específico

Las características de los materiales obtenidos concuerdan con la literatura, el ancho de banda prohibido muestra un valor entre 3.1 y 4.5 eV, los patrones de difracción de rayos X muestran en su mayoría fases aluminato y di aluminato, los picos se identificaron mediante el software JADE 6.5 y el refinamiento Rietveld obtenido mediante Match! 3 permitió conocer el porcentaje de fase presente, se seleccionaron los mejores tratamientos, tanto para aluminato como para di aluminato de cobre, las cuales están resumidas en la tabla 8 y 9

Tabla 8. Mejores muestras de aluminato

Mejores tratamientos CuAlO ₂							
Muestra	Pureza (%)	Rampa (°C/min)	Tiempo (hrs)	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tamaño de cristal (nm)	Fase de óxido
18	89.8	20	4	900	Aire	30.64	alfa
19	83.9	20	4	1000	Aire	25.67	gamma
23	83.1	15	4	950	Horno	27.5	gamma
24	82.7	10	5	900	Horno	23.11	gamma

Tabla 9. Mejores muestras de di aluminato

Mejores tratamientos CuAl ₂ O ₄							
Muestra	Pureza (%)	Rampa (°C/min)	Tiempo (hrs)	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tamaño de cristal (nm)	Fase de oxido
3	88.5	20	4	900	horno	18.89	gamma
5	77.2	20	4	1000	horno	23.75	gamma

Las tablas nos permiten observar que un tamaño de cristal pequeño, menor a 30 nm, favorece la formación de fases aluminato, al igual que tiempos bajos, 5 hrs o menos, la temperatura y la rampa de calentamiento son más variables, sin embargo, se observa que las temperaturas altas en fase gamma favorecen al aluminio, mientras que temperaturas bajas requieren de fase alfa; en todos los casos, las muestras con mayor contenido de aluminio en relación al cobre son las que mayor aluminato tienen, mientras que cuando ocurre lo inverso, la pureza de aluminato baja y se eleva la de di aluminato

La resistividad es una propiedad muy importante para el uso del material como semiconductor, el experimento obtuvo valores elevados debido a la inmiscibilidad de las fases entre sí y a la discontinuidad del material provocado por las grietas, lo que provoca una no homogeneidad en el material a medir, la cual se pudo comprobar por medio de TEM, el valor positivo de coeficiente de Seebeck nos indica que el material sí es de semi conductividad tipo P.

6. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de cobre-aluminio mediante la técnica de co-evaporación, mediante el apilamiento de los metales Cu/Al, posteriormente se realizó un tratamiento térmico en atmósfera oxidante (O_2) y en atmósfera inerte (N_2) variando los factores de temperatura, tiempo y rampa de calentamiento para conocer los efectos de estas variables en la microestructura de las películas, el diseño experimental no permitió conocer la interacción de las distintas variables estudiadas debido a la alta variabilidad del experimento provocado por el poco control que se tiene del tamaño de cristal y la fase de óxido de aluminio presente, sin embargo permitió conocer más a fondo cómo se comportan el material bajo el efecto de variables cambiantes, adicionalmente se pudo conocer cuáles de estas variables son las más representativas y por supuesto las de mayor efecto en la microestructura, todo esto permite sintetizar películas de mejor calidad para los fines que se requieran, ya que los materiales de Cu-Al-O en sus diferentes fases son de gran utilidad para la adquisición de energía de manera limpia, el di aluminato de cobre tiene gran futuro como catalizador para la obtención de hidrógeno o como portador de oxígeno en reacciones de combustión controladas, mientras que el aluminato de cobre es un buen material semiconductor transparente con propiedades termoeléctricas que lo convierten en un gran candidato para celdas híbridas termo fotovoltaicas, la gran ventaja de estos materiales es su gran disponibilidad en la corteza terrestre y su baja toxicidad, pudiendo ser empleados sin riesgos para el ambiente a un bajo precio y con mayor rapidez.

Se cuantificaron las propiedades estructurales de las películas, así como sus propiedades ópticas y eléctricas, las propiedades eléctricas no fueron las adecuadas para su uso como semiconductor debido a la alta resistividad (70-411 $k\Omega/cm$) que exhibieron a pesar de que sus características ópticas y estructurales eran adecuadas, esto nos lleva a la conclusión de que una alta pureza de material no nos garantiza un buen comportamiento eléctrico, el acomodo de las fases en el material también influye, como se pudo constatar con la caracterización de TEM y HRTEM, donde además se identificaron los planos y distancias interplanares

presentes, entre los cuales están los principales para ambas fases, aluminato y di aluminato (012) con una distancia interplanar de 2.375 Å y (311) con una distancia interplanar de 2.436 Å respectivamente, dichas observaciones concuerdan con distintos artículos publicados anteriormente donde identifican estos planos por medio de XRD y SAED.

El método de PVD tiene una amplia ventaja contra el depósito por erosión catódica por plasma (Sputtering) en la razón de depósito, ya que para obtener películas de un espesor aproximado a 300 nm se requieren de 200 minutos en promedio, mientras que para el depósito por medio de PVD únicamente se requieren 10, así mismo se elimina el requerimiento del gas inerte que produce el plasma.

El tratamiento térmico requiere de equipo especializado para controlar de manera más eficiente el ciclo de enfriamiento del material (rampas de enfriamiento controlables de valores elevados, 60°C/seg), de esta manera se pueden obtener diagramas TTT para conocer la composición del material a diferentes velocidades de enfriamiento y con esto poder sintetizar la película con las propiedades óptimas para su uso, y este es el siguiente paso que debe tomar la investigación de material ternario Cu-Al-O

Referencias

- Ahmed, J., C. K. Blakely, J. Prakash, S. R. Bruno, M. Yu, Y. Wu, and V. V. Poltavets. 2014. Scalable synthesis of delafossite CuAlO_2 nanoparticles for p-type dye-sensitized solar cells applications. *J. Alloys Compd.* 591:275–279.
- Arjmand, M., A.-M. Azad, H. Leion, T. Mattisson, and A. Lyngfelt. 2012. Evaluation of CuAl_2O_4 as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51:13924–13934.
- Bolt, P. H., F. H. P. M. Habraken, and J. W. Geus. 1998. Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates from α - and γ -Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study. *J. Solid State Chem.* 135:59–69.
- de Boor, J., T. Dasgupta, H. Kolb, C. Compere, K. Kelm, and E. Mueller. 2014. Microstructural effects on thermoelectric efficiency: A case study on magnesium silicide. *Acta Mater.* 77:68–75.
- Callaghan, C. A. 2006. Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach [doctoral thesis]. Worcester Polytechnic Institute.
- Camacho-Medina, P., M. A. Olivares-Robles, A. Vargas-Almeida, and F. Solorio-Ordaz. 2014. Maximum Power of Thermally and Electrically Coupled Thermoelectric Generators. *Entropy* 16:2890–2903.
- Castaño-Tostado, E., and J. Domínguez-Domínguez. 2010. Diseño de experimentos: estrategias y análisis en ciencia y tecnología. UAQ / CIMAT Primera. México.
- Cheng, T.-C., C.-H. Cheng, Z.-Z. Huang, and G.-C. Liao. 2011. Development of an energy-saving module via combination of solar cells and thermoelectric coolers for green building applications. *Energy* 36:133–140.
- Ding, D., W. Cai, M. Long, H. Wu, and Y. Wu. 2010. Optical, structural and thermal characteristics of $\text{Cu-CuAl}_2\text{O}_4$ hybrids deposited in anodic aluminum oxide as selective solar absorber. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94:1578–1581.
- Dong, G., M. Zhang, M. Wang, Y. Li, F. Gao, H. Yan, and X. Diao. 2014. Influences of film thickness on the structural, electrical and optical properties of CuAlO_2 thin films. *Superlattices Microstruct.* 71:177–184.
- Erturun, U., K. Erermis, and K. Mossi. 2014. Effect of various leg geometries on thermo-mechanical and power generation performance of thermoelectric devices. *Appl. Therm. Eng.* 73:128–141.
- Espinoza, R., R. H. Palma, A. Sepulveda, J. Villavicencio, and F. Avila. 2004. INFLUENCIA DE NANODISPERSOIDES SOBRE EL COMPORTAMIENTO

MECÁNICO A ALTA TEMPERATURA DE ALEACIONES DE COBRE ENDURECIDAS POR DISPERSIÓN. In: Argentina.

Goldsmid, H. J. 1958. The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Bismuth Telluride. *Proc. Phys. Soc.* 71:633.

Han, C., Z. Li, and S. Dou. 2014. Recent progress in thermoelectric materials. *Chin. Sci. Bull.* 59:2073–2091.

Ilinich, O., W. Ruettinger, X. Liu, and R. Farrauto. 2007. Cu–Al₂O₃–CuAl₂O₄ water–gas shift catalyst for hydrogen production in fuel cell applications: Mechanism of deactivation under start–stop operating conditions. *J. Catal.* 247:112–118.

Iwanaga, S., E. S. Toberer, A. LaLonde, and G. J. Snyder. 2011. A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient. *Rev. Sci. Instrum.* 82:063905.

Jacob, K. T., and C. B. Alcock. 1975. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and Phase Equilibria in the System Cu₂O–CuO–Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 58:192–195.

Kraemer, D., B. Poudel, H.-P. Feng, J. C. Caylor, B. Yu, X. Yan, Y. Ma, X. Wang, D. Wang, A. Muto, K. McEnaney, M. Chiesa, Z. Ren, and G. Chen. 2011. High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration. *Nat. Mater.* 10:532–538.

Leu, L. C., D. P. Norton, G. E. Jellison Jr., V. Selvamanickam, and X. Xiong. 2007. Optical and dielectric properties of CuAl₂O₄ films synthesized by solid-phase epitaxy. *Thin Solid Films* 515:6938–6942.

Manjula, R., V. R. K. Murthy, and J. Sobhanadri. 1986. Electrical conductivity and thermoelectric power measurements of some lithium–titanium ferrites. *J. Appl. Phys.* 59:2929–2932.

Mattox, D. M. 2010. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. 2nd ed. Elsevier Science.

Meneses-Rodríguez, D., P. P. Horley, J. González-Hernández, Y. V. Vorobiev, and P. N. Gorley. 2005. Photovoltaic solar cells performance at elevated temperatures. *Sol. Energy* 78:243–250.

Meng, F., L. Chen, and F. Sun. 2012. Effects of temperature dependence of thermoelectric properties on the power and efficiency of a multielement thermoelectric generator. *Int. J. Energy Environ.* 3:137–150.

Mitrani, D., J. A. Tome, J. Salazar, A. Turo, M. J. Garcia, and J. A. Chavez. 2003. Dynamic measurement system of thermoelectric module parameters. In: *Thermoelectrics, 2003 Twenty-Second International Conference on - ICT.* p. 524–527.

- Nangy, K. D., and F. J. Klavs. 2011. Catalytic processes in small scale flow reactors Status and opportunities. *Chem. Today* 29.
- Nieto, E., J. F. Fernandez, P. Duran, and C. Moure. 1994. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Soc. Esp. Ceram.* 33:245–259.
- Niu, Z., H. Diao, S. Yu, K. Jiao, Q. Du, and G. Shu. 2014. Investigation and design optimization of exhaust-based thermoelectric generator system for internal combustion engine. *Energy Convers. Manag.* 85:85–101.
- Penco, G., D. Barni, P. Michelato, and C. Pagani. 2001. Thermal properties measurements using laser flash technique at cryogenic temperature. In: Particle Accelerator Conference, 2001. PAC 2001. Proceedings of the 2001. Vol. 2. p. 1231–1233 vol.2.
- Putley, E. H., and W. H. Mitchell. 1958. The Electrical Conductivity and Hall Effect of Silicon. *Proc. Phys. Soc.* 72:193.
- Raju, N. P., and G. Rangarajan. 1990. Electrical conductivity and thermoelectric power of the compounds $(\text{DyxY}_{1-x})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. *J. Phys. Condens. Matter* 2:3539.
- Rowe, D. M. 2006. General Principles and Basic Considerations. In: *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*. 1st ed. Taylor and Francis, Florida. p. 1–14.
- Ruttanapun, C., W. Kosalwat, C. Rudradawong, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, D. Naenkieng, N. Boonyopakorn, A. Harnwunggmoung, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, and A. Wichainchai. 2014. Reinvestigation Thermoelectric Properties of CuAlO_2 . *Energy Procedia* 56:65–71.
- Suriwong, T., T. Thongtem, and S. Thongtem. 2014. Thermoelectric and optical properties of CuAlO_2 synthesized by direct microwave heating. *Curr. Appl. Phys.* 14:1257–1262.
- Su, S., T. Liu, Y. Wang, X. Chen, J. Wang, and J. Chen. 2014. Performance optimization analyses and parametric design criteria of a dye-sensitized solar cell thermoelectric hybrid device. *Appl. Energy* 120:16–22.
- Ting, C.-C., and W.-S. Chao. 2010. Measuring temperature dependence of photoelectric conversion efficiency with dye-sensitized solar cells. *Measurement* 43:1623–1627.
- Tritt, T. 2002. Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier. p. 1–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01822-2>
- Wojciechowski, K. T., R. Zybala, and R. Mania. 2009. Application of DLC layers in 3-omega thermal conductivity method. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*

Yanagiya, S., N. Van Nong, J. Xu, and N. Pryds. 2010. The Effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the Thermoelectric Properties of Copper Aluminate. *Materials* 3:318–328.

Yu, R.-S., and H.-H. Yin. 2012. Structural and optoelectronic properties of p-type semiconductor CuAlO₂ thin films. *Thin Solid Films* 526:103–108.

Zhang, Y. J., Z. T. Liu, D. Y. Zang, X. S. Che, L. P. Feng, and X. X. Bai. 2013. Effect of annealing temperature on the microstructure and optical–electrical properties of Cu–Al–O thin films. *J. Phys. Chem. Solids* 74:1672–1677.

Zhang, Y., Z. Liu, D. Zang, and L. Feng. 2014. Structural and opto-electrical properties of Cu–Al–O thin films prepared by magnetron sputtering method. *Vacuum* 99:160–165.

Zhou, Z., and C. Uher. 2005. Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature. *Rev. Sci. Instrum.* 76:023901.

Zuzjaková, Š., P. Zeman, J. Houška, R. Čerstvý, and J. Musil. 2015. Thermal stability and transformation phenomena in magnetron sputtered Al–Cu–O films. *Ceram. Int.* 41:6020–6029.