

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA

"CARACTERIZACION DE PELICULAS DE  
OXIDO DE INDIO - ESTAÑO, ELABORA-  
DAS POR ROCIO PIROLITICO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL

TITULO DE FISICO

P R E S E N T A :

MANUEL GARCIA HIPOLITO

MEXICO, D.F. NOVIEMBRE DE 1985



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

INTRODUCCION	i.
CAPITULO 1.- Generalidades.	
1.1.- Características Generales de los Oxidos.	1.
1.2.- Propiedades de los óxidos.	3.
1.3.- Aplicaciones.	3.
CAPITULO II. Elaboración y Caracterización.	
II,1.- Preparación de Muestras.	5.
II,2.- Caracterización.	
II,2,1.- Propiedades Eléctricas.	10.
II,2,1,a.- Conductividad Eléctrica.	10.
II,2,1.b.- Conductividad Eléctrica en Función de la Temperatura.	22.
II,2,1.c.- Efecto Hall y Efecto Seebeck.	25.
II,2,2.- Propiedades Opticas	32.
II,2,3.- Propiedades Estructurales.	37.
II,2,4.- Evaluación.	43.
CONCLUSIONES.	47.
LIBROS Y ARTICULOS CONSULTADOS.	51.

## INTRODUCCION

Parafraseando los escritos bíblicos podría decirse: "Que se haga la luz y ... el sol se hizo". Ese sol que desde tiempos remotos está emitiendo, en todas direcciones, una gran cantidad de energía, gracias a la cual se mantiene la vida en la tierra. El empleo de la energía solar por el hombre, se efectúa desde la aparición de éste sobre el planeta. Esta energía se empleó como fuerzas mecánicas provenientes del agua o del viento, así como la generación de calor a partir de la quema de vegetales. Aunque probablemente el hombre no tenía conciencia de que esta energía provenía del sol.

El aprovechamiento que la tierra hace de la energía solar es mediante la captación térmica natural y la biomasa. La captación térmica natural es el aprovechamiento de la energía que se genera cuando los rayos solares provocan diferencias de temperatura y presión en la atmósfera al calentar las irregularidades del suelo; las que provocan viento, evaporación y condensaciones que se convierten en lluvia. La biomasa es también un captador de energía solar y constituye una gigantesca y silenciosa fábrica. Mediante los rayos del sol los vegetales transforman el agua y el gas carbónico en oxígeno y materia orgánica. La materia orgánica producida en la fotosíntesis es energía almacenada, la cual, se puede liberar de formas diversas (gas, alcohol, combustión, etc). De la radiación recibida por la tierra, proveniente del sol, aproximadamente un 9% corresponde a la región ultravioleta del espectro, es muy corta e invisible; a la región visible le corresponde el 40%, y el 51% se encuentra en las ondas infrarrojas o largas; estas son las que producen la sensación de calor.

El hombre ha logrado, mediante su inteligencia y su ciencia, a través de muchos siglos de trabajo, elaborar sistemas capaces de captar directa o indirectamente la energía solar. Las técnicas más desarrolladas se dividen en dos grandes categorías: sistemas de captación térmica y sistemas fotovoltaicos. Por medio de los primeros, el sol calienta un fluido cuya temperatura depende de las

características del captador; por medio de los segundos se transforma directamente la luz en electricidad. Los fluidos calientes y la electricidad hacen funcionar la mayor parte de las máquinas que el hombre utiliza.

Definitivamente el sol es un factor determinante en la vida del hombre, ya que interviene en la regulación del clima propicio para la vida, en la elaboración de recursos alimenticios y se puede aprovechar su energía directamente para satisfacer sus demás necesidades.

Si para los antiguos el sol era un dios, al cual adoraban, para los modernos no debería ser otra cosa, ya que es la fuente de toda vida en la tierra.

Las fuentes de energía renovable de origen solar se consideraban caras en un mundo de petróleo barato, pero ahora existen técnicas que en ciertos campos pueden competir en costos; esto debido a la crisis energética actual, provocada por el uso inadecuado de los combustibles fósiles (energía solar vieja) como son el petróleo, el carbón y el gas natural; los cuales son no renovables. Una de las razones que apoyan la explotación de la energía solar es que el sol es una fuente de energía prácticamente inagotable y no contaminante.

De todo lo anterior, se concluye que el aprovechamiento de la energía solar es una de las opciones energéticas más adecuadas, y que está plenamente justificado el trabajo y los recursos que se destinen para este fin.

Ya se ha escrito que la tecnología del aprovechamiento de la energía solar está dividida en dos grandes aspectos: el fototérmico y el fotovoltaico. Las películas delgadas de ITO (óxido de Indio-Estaño) cuyo estudio es el objeto de este trabajo, encuentran aplicación en los dos aspectos arriba mencionados.

En la parte fototérmica, se les emplea como películas selectoras de radiación en colectores solares tanto de placas planas como de tubos concéntricos al vacío; donde ayudan a evitar pérdidas de radiación y con esto a mejorar la eficiencia.

En la parte fotovoltaica, particularmente en celdas solares, se les emplea en heterouniones como material  $n^+$  en la parte activa de la celda y como contactos conductores transparentes en la parte pasiva de la misma.

Se espera que los argumentos anteriores sean lo suficientemente convincentes para la justificación de la realización de este trabajo; el cual pretende ser una aportación, aunque sea modesta, al conocimiento que del tema se tiene en el medio local.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio y caracterización, en la medida de lo posible, de este tipo de películas (ITO), con el fin de buscarles posibles aplicaciones provechosas y lograr un conocimiento mayor acerca de sus propiedades básicas.

El proceso de depósito de las películas de ITO, en este caso, es el de Rocío Piroclítico, donde las variables consideradas son la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) y el porcentaje del contaminante (%Sn) en el  $In_2O_3$ ; manteniendo fijos los demás parámetros.

La caracterización se hace en base al estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales. Las propiedades eléctricas se determinan mediante el conocimiento de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente, como función de ésta y a partir de la información proporcionada por el efecto Hall y el efecto termoeléctrico.

En las propiedades ópticas, se obtiene el espectro de transmisión óptica en el intervalo de 300nm a 850nm. Las características de la estructura se obtienen mediante difracción de rayos X.

Finalmente se hace la evaluación de las características de las películas para determinar sus aplicaciones más adecuadas. Esta evaluación se hace en base a sus parámetros más importantes como son la conductividad eléctrica, la transmisión óptica y el espesor.

## CAPITULO I.

### GENERALIDADES.

Según su conductividad eléctrica, a temperatura ambiente, los materiales pueden dividirse convencionalmente, en tres clases: conductores, que poseen una alta conductividad eléctrica (de  $10^4$  a  $10^6$  ohms $^{-1}$ \*cm $^{-1}$ ); aislantes, en los que la conductividad es pequeña (de  $10^{-17}$  a  $10^{-11}$  ohms $^{-1}$ \*cm $^{-1}$ ) y semiconductores, cuya conductividad eléctrica es menor que la de los conductores y mayor que la de los aislantes (de  $10^{-10}$  a  $10^4$  ohms $^{-1}$ \*cm $^{-1}$ ).

En la tabla I.1 se muestra un conjunto de materiales semiconductores. Algunos de estos materiales son elementos puros y otros son compuestos de dos o más elementos.

Desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas, los clasificados en la tabla I.1 como elementos puros y compuestos intermetálicos, se consideraban de mayor importancia; sin embargo, recientemente los óxidos metálicos han adquirido trascendencia por su aplicación en dispositivos captadores de energía solar y en diversas estructuras electrónicas.

En este capítulo, se hará una descripción breve acerca de las características, propiedades y principales aplicaciones de los óxidos semiconductores.

#### I.1 Características Generales.

Dadas las aplicaciones que tienen los materiales semiconductores, se ha incrementado la búsqueda de diversas sustancias que puedan actuar como tales. Entre éstas, los óxidos semiconductores pueden considerarse como de los más promisorios. Dichos óxidos merecen particular atención debido a que sus propiedades son interesantes para aplicaciones tecnológicas, especialmente en electrónica, en particular para la producción de dispositivos de semiconductor, tales como: transistores, rectificadores, capacitores en películas delgadas, resistores, termistores, etc. También se usan en la físico-química como catalizadores y electrodos.<sup>(2)</sup> Además de que se busca aplicación ventajosa a sus propiedades ópticas y eléctricas.

Tabla I.1. Materiales Semiconductores. (1)

NOMBRE	FORMULA	CLASIFICACION
Germanio	Ge	Elementos puros.
Silicio	Si	
Selenio	Se	
Estaño	Sn	
Arseniuro de galio	GaAs	Compuestos intermetálicos.
Antimoniuro de aluminio	AlSb	
Antimoniuro de indio	InSb	
Oxido cuproso	$Cu_2O$	Oxidos metálicos.
Oxido de cinc	ZnO	
Oxido de manganeso	$Mn_2O_2$	
Sulfuro de plomo	PbS	Sulfuros metálicos.
Sulfuro de cadmio	CdS	
Seleniuro de cadmio	CdSe	
Teluro de bismuto	$Bi_2Te_3$	
Ferrita ferrosa	$FeFe_2O_4$	Oxidos mezclados tipo mineral.
Manganita de níquel	$NiMn_2O_4$	
Titanato de magnesio	$MgTi_2O_4$	
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	Orgánicos.
Naftaleno	$C_{10}H_8$	

Es justo decir, que la aplicación de algunos óxidos semiconductores, ha ido aparejada al uso del silicio; sin embargo, el conocimiento corriente que se tiene de ellos, salvo en algunos casos, es limitado. Esto se debe a diversas razones, entre las cuales se pueden mencionar: las dificultades tecnológicas en la preparación de monocristales de óxido de alta pureza y perfección; la estructura cristalina considerablemente más compleja de los óxidos en comparación con la de los semiconductores elementales y de algunos otros compuestos. Otra razón por la que las propiedades de los óxidos no son bien entendidas es el alto porcentaje de enlace iónico que presentan. El mecanismo de transporte de los portadores de carga libres en estos materiales presenta, por tanto, mayor complejidad que en los semiconductores elementales cuyos enlaces son principalmente covalentes.

Por otro lado, los óxidos metálicos muestran una tendencia natural a presentar defectos y/o desviaciones estequiométricas, lo que hace difícil el entendimiento de sus propiedades químicas. <sup>(2)</sup>

En virtud de su alto porcentaje de amarre iónico, la banda de energías prohibidas adquiere grandes valores, lo que hace que a temperaturas moderadas estos materiales se comporten como aislantes, siempre que su composición sea completamente estequiométrica.

Las características importantes de los óxidos semiconductores tienen su origen en la presencia de defectos en la red cristalina, como por ejemplo en vacancias e impurezas, las cuales pueden actuar como donadores o aceptores. Por lo que para obtener algunas propiedades determinadas, es necesario preparar las muestras de estos materiales bajo condiciones estrictamente definidas.

Recientemente se ha observado un rápido progreso en las técnicas de preparación de óxidos debido a su amplia aplicación.

En primer lugar, el avance en la preparación de monocristales ha sido significativo. <sup>(2)</sup> El dominio de las técnicas de crecimiento de monocristales para algunos óxidos ha hecho posible un mejor entendimiento de sus propiedades básicas, en particular mediante la correlación entre defectos cristalinos y las propiedades de transporte electrónico.

Paralelamente, el desarrollo de técnicas de preparación de películas delgadas de óxidos ha sido espectacular.

## I.2 Propiedades de Interés de los Oxidos Metálicos en Película Delgada.

Las películas delgadas de óxidos metálicos, poseen propiedades consideradas como básicas para sus aplicaciones. Entre éstas se distinguen las eléctricas y ópticas, representadas por la conductividad eléctrica y la transmisión óptica, respectivamente. Común a las aplicaciones de estas películas es la necesidad de optimizar dichas propiedades, éstas deberán exceder ciertos valores mínimos. Por ejemplo para contactos conductores transparentes, idealmente ambos valores deberían ser tan grandes como sea posible. Su interrelación; sin embargo, excluye, en la mayoría de los casos el éxito simultáneo de conducción y transmisión máximas. Esto se debe a que existen fuentes de pérdida de luz las cuales dependen del material de la película y de su estructura y morfología superficial. La consecuencia práctica de esto es que hay una fuerte interdependencia entre conductividad eléctrica y transmisión de luz.

Ya en 1907 Badeker<sup>(3)</sup> observó en una película delgada, al mismo tiempo, semitransparencia a la luz y alta conductividad eléctrica. Específicamente en películas de CdO. El hecho permaneció como una curiosidad científica hasta que en la década de los 40's se generó la necesidad de tales películas por parte de la industria aérea, la cual requería calentadores eléctricos transparentes para deshielar parabrisas en aviones.

## I.3. Aplicaciones.

Restringiendo el análisis a contactos conductores transparentes, algunos de estos materiales en película delgada, tales como:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , etc; han atraído la atención recientemente debido a su importancia tecnológica.

Asimismo estas películas se están convirtiendo en parte integral de múltiples aparatos optoelectrónicos refinados. Algunas de las aplicaciones más comunes de estas películas son: como reflectores en el infrarrojo y como filtros de radiación (arquitectural);

como transductores de energía solar, en aparatos de absorción fototérmica solar, etc. (4)

probablemente una de las aplicaciones de mayor importancia de estas películas es en el campo de la energía solar mediante la conversión fotovoltaica, al aplicarlas como contactos conductores transparentes o como semiconductores  $n^+$  en heterouniones.

Debe mencionarse que aparte de sus aplicaciones tecnológicas, estos materiales son de interés científico general, debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y electroquímicas.

Algunos de los óxidos que se han usado como contactos conductores transparentes son:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  y estos mismos materiales contaminados con Sb, In, Sn, Ti, Te, P, W, F, y Cl. (3)

De este grupo, el  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , mejor conocido como ITO (Indium-Tin Oxide), posiblemente sea el de mayor interés. Este óxido en película delgada es, generalmente, semiconductor  $n^+$  en heterouniones que actúan como celdas solares (5). Como ejemplos de celdas solares donde se emplea el ITO se tienen las del tipo: ITO/pSi, ITO/nSi, ITO/pInP, ITO/CdTe, ITO/GaAs, etc. (5)

Como ya se apuntó, las propiedades de los óxidos dependen fuertemente de su estado de oxidación (estequiometría) y de la naturaleza y cantidad de impurezas atrapadas en las películas. Por lo cual, las propiedades eléctricas y ópticas del ITO, dependen principalmente de las condiciones y técnicas de depósito.

La mayoría de la información detallada de las propiedades de las películas delgadas, está organizada de acuerdo al proceso de depósito, ya que ostensiblemente el mismo material depositado por dos técnicas diferentes, ordinariamente presenta propiedades físicas distintas. (3) Esto no es extraño debido a lo complejo de la física y la química de los materiales usados para este propósito.

## CAPITULO II.

### ELABORACION Y CARACTERIZACION.

#### II.1 Preparación de Muestras.

Películas delgadas de óxidos semiconductores se han producido por diversas técnicas. Entre las más usadas se tienen: Evaporación Térmica, Espurreo (sputtering), C.V.D. (Chemical Vapour Deposition) y Rocío Piroclítico.

A grandes rasgos, el proceso de Evaporación Térmica es el siguiente: <sup>(5)</sup> el material que se desea depositar (comúnmente en forma de polvo) se coloca en un crisol adecuado y se calienta éste hasta la temperatura de sublimación o evaporación del material. El vapor del material se deposita sobre un sustrato generalmente caliente. El proceso antes descrito se efectúa en una cámara de vacío con una presión adecuada y en la mayoría de los casos en presencia de oxígeno.

Las propiedades eléctricas y ópticas de estas películas dependen del ángulo de incidencia del haz de vapor sobre el sustrato. El ángulo óptimo está entre 50 y 70 grados.

Los parámetros importantes de este proceso son: la temperatura del sustrato, la razón de depósito, la presión parcial de oxígeno, la presión en la cámara y la separación entre el sustrato y la fuente de vapor (aproximadamente entre 10cm. y 30cm.).

Por esta técnica se han producido películas de ITO con resistividades de  $7 \cdot 10^{-6}$  ohm\*m. y transmisión óptica de aproximadamente el 90%, a partir de una aleación de In-Sn sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 350°C y presencia de oxígeno.

En la técnica de Espurreo, <sup>(5)</sup> se tiene un blanco (metálico o formado con polvos comprimidos de los óxidos adecuados) el cual es bombardeado por iones produciendo un desprendimiento de partículas del blanco, las que se depositan en un sustrato caliente. Todo esto se realiza en una cámara de vacío y en una atmósfera gaseosa, generalmente de oxígeno y argón.

La presión parcial del oxígeno, la temperatura del sustrato, la potencia de espurreo, la calidad de los blancos, la razón de depósito,

el espesor de la película, etc. son algunos de los factores que influyen en las propiedades de estas películas.

Esta técnica emplea temperaturas de sustrato menores a las utilizadas por otros métodos; sin embargo, en la mayoría de los casos, las películas requieren de un tratamiento térmico posterior al depósito para mejorar sus propiedades, principalmente las eléctricas. Por esta técnica se han obtenido películas cuya resistividad es de  $2 \cdot 10^{-6}$  ohm\*m. y cuya transmisión óptica varía entre el 80% y el 95%.

En el proceso de C.V.D. <sup>(5)</sup>, un vapor de un componente especial es llevado en un gas inerte (Ar o N<sub>2</sub>) desde una fuente de vapor a través de un conducto caliente a la cámara de reacción en la cual se introduce oxígeno o vapor de agua. En esta cámara el vapor se descompone y se provocan depósitos sobre un sustrato caliente, obteniéndose así una película del material correspondiente. Para la formación de películas de óxidos contaminados, se introduce, en el haz principal del gas inerte y antes de que llegue a la cámara de reacción, el vapor del material contaminante proveniente de su respectiva fuente. En esta técnica es importante controlar las proporciones de flujo de gas en el haz principal, en el haz del vapor contaminante y en el haz de oxígeno o vapor de agua. Así como las temperaturas de los componentes líquidos y del sustrato. Estas películas presentan una alta pureza, estequiometría y perfección estructural; probablemente debido a que el método permite el depósito en condiciones cercanas al equilibrio termodinámico.

Las mejores películas de ITO producidas por este método, presentan resistividades entre  $2 \cdot 10^{-6}$  y  $7 \cdot 10^{-6}$  ohm\*m. y transmisión óptica mayor del 80%.

La tecnología del C.V.D. al igual que la del Rocío Pirolítico, no es completamente clara, debido a que no ha sido completamente entendida la cinética de las reacciones químicas del proceso; principalmente en el caso de los óxidos complejos.

Como ya se apuntó, para este trabajo, la técnica empleada para producir las películas de ITO, fue la de Rocío Pirolítico.

En la figura II.1, se muestra un dibujo esquemático del aparato utilizado, en este caso. Dicho aparato, <sup>(6)</sup> consta de una cámara cúbica de acrílico de aproximadamente 75cm. de arista.

Tiene un extractor de aire para expulsar los residuos vaporizados del proceso y ayuda a estabilizar el patrón del flujo de rocío. La solución proviene de un recipiente colocado en la parte superior externa de la cámara, pasa por un medidor de flujo y llega al atomizador. El gas impulsor viene de un tanque a presión; pasa por el medidor de flujo de gas y coincide, en el atomizador, con la solución para iniciar el rocío.

Un circuito eléctrico con una fuente de potencia, mantiene y controla la temperatura del calentador de sustratos.

Los depósitos se hicieron en condiciones atmosféricas normales, aunque pueden hacerse en una atmósfera controlada. Los sustratos se montan sobre un soporte, mediante el cual se puede variar la distancia entre el atomizador y éstos. Esta distancia depende de las características del atomizador, es decir, de las dimensiones del "cono" de rocío producido por éste. La distancia fue de 30cm. Las características de las películas depositadas por este método, se ven afectadas por la influencia del material contaminante, el tipo de solventes, la cantidad de agua en las soluciones, el enfriamiento del sustrato por el rocío, la incorporación de cloro, la variación de flujos, etc. Evidentemente, resulta difícil controlar tantos parámetros, lo que hace que no siempre se logre la reproducibilidad de las condiciones de depósito.

La técnica de Rocío Pirolítico implica una reacción química térmicamente estimulada entre los cúmulos de átomos de líquido y vapor de las diferentes especies químicas involucradas. Esta técnica consiste en hacer incidir una solución "acuosa" atomizada sobre un sustrato caliente, donde se produce una reacción pirolítica, que deja como producto el material que se desea depositar. Dicha solución contiene sales de los elementos que formarán el compuesto buscado. Las finas gotas del rocío, al experimentar la reacción, forman pequeños cristallitos del producto. <sup>(6)</sup>

En general, los subproductos son volátiles y junto con el exceso

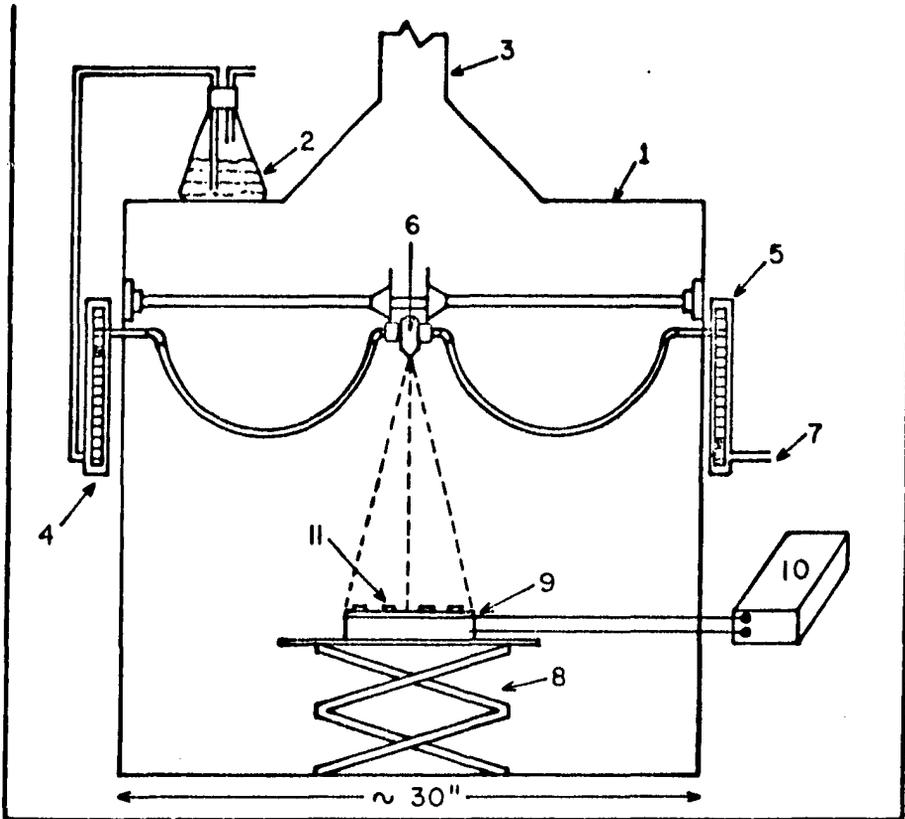


Fig. II.1. Aparato para depósitos por la técnica de Rocío Pirolítico.

1.- Cámara de acrílico.

2.- Solución.

3.- Escape (extractor).

4.- Medidor de flujo de solución.

5.- Medidor de flujo de gas.

6.- Atomizador

7.- Entrada de nitrógeno

8.- Soporte variable ("Lab = Jack")

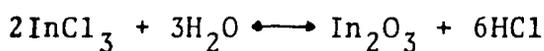
9.- Calentador de sustratos

10.- Dispositivo controlador de temperatura

II.- Sustratos

de solvente, escapan en la fase de vapor. El sustrato proporciona la energía para la descomposición y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes, seguido por sinterización y recristalización de los cúmulos de cristalitos.

En el caso particular de las películas de ITO, su formación sobre el sustrato está basada, en principio, en las siguientes reacciones endotérmicas reversibles:



Conviene aclarar que la cinética de estas reacciones es muy complicada y aún no es completamente entendida.

La solución inicial se hizo al mezclar soluciones "acuosas" de 0.1M  $\text{SnCl}_4$  y 0.1M  $\text{InCl}_3$ . Como solvente se usó agua "Millipore" (resistividad aproximada de 12 megohms por cm.), la cual actúa como agente oxidante, además, de que sirve para llevar los reactivos y distribuirlos sobre el sustrato durante el rocío. Como gas impulsor, se utilizó nitrógeno.

Los depósitos se hicieron sobre sustratos de vidrio "Pyrex" con dimensiones de 0.9cm. por 1.5cm. Para calentar los sustratos se usó un baño de estaño fundido. La cara del sustrato, en contacto con el baño de estaño fundido, fue cubierta con una capa de carbón para evitar la contaminación con el estaño y para uniformizar su temperatura.

El pH (acidez) de la solución se ajustó a 1 con HCl, para obtener mejor disolución de las sustancias componentes.

Las variables involucradas en el proceso fueron: Temperatura del sustrato ( $T_s$ ), flujo de solución ( $F_s$ ), flujo de gas ( $F_g$ ), tiempo de rocío ( $T_r$ ) y concentración del contaminante (%Sn).

Para estos depósitos se fijaron los valores siguientes: flujo de solución (1.5 cc/min.), flujo de gas (9.6 l/min.) y tiempo de rocío (10min.). Variando en un caso  $T_s$ , y en otro, %Sn.

En la tabla II.1 se muestran las condiciones para los diferentes depósitos, así como la nomenclatura empleada para etiquetarlos. En

. Tabla II.1. Condiciones de depósito y nomenclatura para etiquetar las muestras de películas delgadas de ITO.

ITO(%Sn,%In) $T_s$ $F_s$ $F_g$	%In	%Sn	$T_s$ (°C)	$F_s$ (cc/min)	$F_g$ (l/min)
ITO(8,2)612	80	20	450(6)	1.5	9.6
ITO(8,2)512	80	20	430(5)	1.5	9.6
ITO(8,2)412	80	20	410(4)	1.5	9.6
ITO(8,2)312	80	20	390(3)	1.5	9.6
ITO(8,2)212	80	20	370(2)	1.5	9.6
ITO(8,2)112	80	20	350(1)	1.5	9.6
ITO(9,1)512	90	10	430	1.5	9.6
ITO(7,3)512	70	30	430	1.5	9.6
ITO(6,4)512	60	40	430	1.5	9.6
ITO(5,5)512	50	50	430	1.5	9.6

cada corrida, se hizo el depósito sobre cuatro sustratos. En uno de ellos se hizo el depósito únicamente en una franja central, esta muestra sirvió para medir los espesores de las películas.

## II.2. CARACTERIZACION.

### II.2.1. PROPIEDADES ELECTRICAS.

Ya se mencionó que una de las aplicaciones más importantes de las películas de ITO, es como contactos conductores transparentes en celdas solares y en diversos dispositivos optoelectrónicos. En tales aplicaciones, son de suma importancia las propiedades eléctricas de estas películas.. Estas propiedades pueden determinarse en base al conocimiento de la conductividad eléctrica, la densidad de portadores de carga libres, el signo de éstos y su movilidad.

En la determinación de las propiedades eléctricas, se hicieron experimentos relacionados con

II.2.1.a. Conductividad Eléctrica.

II.2.1.b Conductividad Eléctrica en Función de la Temperatura.

II.2.1.c. Efecto Hall y Efecto Termoeléctrico.

Como se sabe, <sup>(6)</sup> las propiedades eléctricas de las películas de ITO, son fuertemente dependientes de las condiciones de depósito, por tanto, de los resultados de los experimentos antes descritos, se podrá determinar esta dependencia.

II.2.1.a. Conductividad Eléctrica.

La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de un semiconductor es de gran importancia para sus aplicaciones, principalmente si éstas son como contactos conductores, donde se requiere que sea la mayor posible.

Para las medidas de conductividad eléctrica, se hizo uso del método de los cuatro electrodos, <sup>(7)</sup> ver figura II.2, donde se midió la resistencia eléctrica ( $R_m$ ) de las muestras, por lo que la conductividad eléctrica queda determinada mediante la expresión

$$\sigma = 1/R_m A \quad (a.1)$$

donde l es la distancia entre los electrodos interiores (2 y 3) y A es el area seccional de la muestra en la dirección de la co-

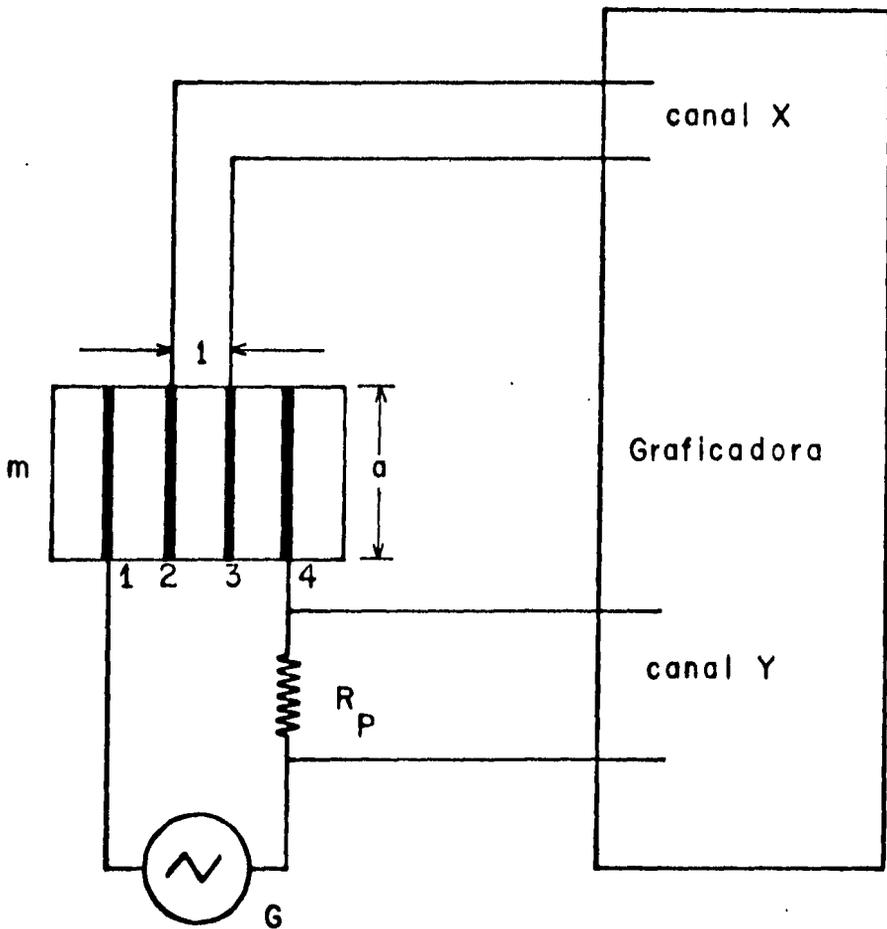


Fig. II. 2. Esquema del dispositivo experimental para las mediciones de conductividad eléctrica en películas delgadas de ITO.

m.- muestra.

G.-Generador de funciones.

1,2,3,4.- Electrodo de indio.

$R_p$ .- Resistencia patrón.

riente eléctrica. Para realizar las mediciones se depositaron, por evaporación, cuatro electrodos de indio sobre cada muestra. Como se ve en la figura, la muestra se sometió a una señal triangular externa entre los electrodos exteriores (1 y 4), mediante el generador de funciones H.P. 33114, midiéndose la caída de voltaje  $V_m$  a través de los electrodos interiores, cuya separación fue de 0.5cm. Esta señal de voltaje se envió al canal X de una graficadora X-Y, H.P. 7047 A. Se midió, también, la caída de voltaje  $V_p$  a través de una resistencia patrón  $R_p$ , conectada en serie con la muestra, dicha señal de voltaje se mandó al canal Y de la graficadora. De este modo se obtuvieron gráficas de  $V_p$  vs  $V_m$ . En la figura II.3 se muestra la gráfica correspondiente a la muestra ITO(8,2)412.

Analizando el circuito de la figura II.2 se tiene que

$$V_m = IR_m \quad (a.2)$$

y

$$V_p = IR_p \quad (a.3)$$

donde I es la corriente que pasa por  $R_p$  y la muestra. Combinando las ecuaciones (a.2) y (a.3) se obtiene:

$$R_m = (V_m / V_p) R_p \quad (a.4)$$

Todas las gráficas son del mismo tipo que la presentada en la figura II.3, es decir, están formadas por líneas rectas que pasan por el origen. Sustituyendo  $m = V_p / V_m$  (pendiente) en la ecuación (a.4) se obtiene el valor de  $R_m$ .

Sustituyendo el valor de  $R_m$  en la ecuación (a.1) se determinan las conductividades de las muestras:

$$\sigma = 1/R_m A = 1/R_m a t \quad (a.5)$$

donde  $a = 0.9$  cm. es el ancho de las muestras y  $t$  representa el espesor de cada una de ellas.

Los resultados finales se presentan en la tabla II.2.

Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente, en obscuridad y bajo iluminación. No se apreciaron cambios en las gráficas cuando se hicieron las medidas bajo iluminación, lo cual demuestra -- que las muestras no presentan efectos fotoconductivos.

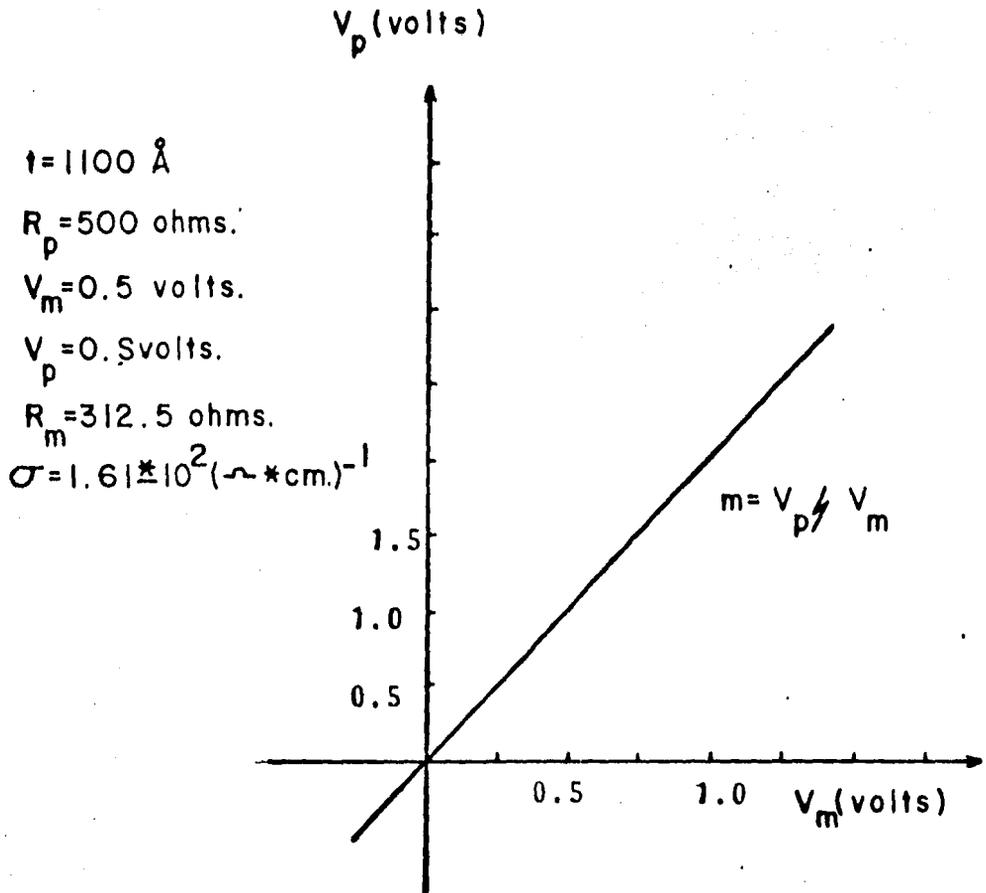


Fig.11.3. Gráfica de  $V_p$  v s.  $V_m$  para la muestra ITO(8,2) 412.

Tabla II.2. Conductividades eléctricas de películas delgadas de ITO. (a temperatura ambiente).

MUESTRA	$\sigma \cdot 10^2 \text{ (}\Omega \cdot \text{cm.)}^{-1}$
ITO(9,1)512	3.62
ITO(8,2)512	1.57
ITO(7,3)512	2.00
ITO(6,4)512	3.34
ITO(5,5)512	0.55
ITO(8,2)612	2,52
ITO(8,2)412	1.61
ITO(8,2)312	5.26
ITO(8,2)212	8.33
ITO(8,2)112	3.89

Tabla II.2.a. Espesores de las películas delgadas de ITO.

MUESTRA	$t(\text{Å})$	MUESTRA	$t(\text{Å})$
ITO(8,2)612	1500	ITO(8,2)512	1200
ITO(8,2)412	1100	ITO(9,1)512	2300
ITO(8,2)312	900	ITO(7,3)512	1400
ITO(8,2)212	530	ITO(6,4)512	2400
ITO(8,2)112	300	ITO(5,5)512	3500

De la forma de las gráficas se puede inferir que los contactos - entre muestra y electrodos son ohmicos y asimismo que el semi-conductor presenta un comportamiento ohmico.

Para el análisis teórico del fenómeno de conducción eléctrica, supóngase una muestra del material en la situación física esquematizada en la figura II.4. (8) Se conecta una fuente de  $V$  voltios a sus extremos. El sistema de coordenadas se especifica por los vectores unitarios  $\hat{i}_x, \hat{i}_y$  e  $\hat{i}_z$ . Estos están arreglados de modo que  $\hat{i}_x$  especifique la dirección a lo largo de la longitud  $L$  de la muestra. Luego entonces los términos pueden escribirse explícitamente como:

$\bar{V}$  = diferencia de potencial en voltios.

$\bar{L}$  =  $L\hat{i}_x$  longitud de la muestra en metros.

$\bar{A}$  =  $A\hat{i}_x$  area de la sección transversal en metros cuadrados.

La diferencia de potencial  $V$  aplicada a través de la longitud  $L$  de la muestra produce un campo eléctrico dentro de ésta con una intensidad

$$\bar{E} = (V/L)\hat{i}_x \quad (\text{a.6})$$

Dependiendo del material involucrado, los portadores de carga -- pueden ser electrones, huecos, iones, o alguna combinación de los tres. Supóngase que los portadores de carga en la muestra pueden ser positivos o negativos y cada uno lleva una carga  $q$ . El -- campo eléctrico  $\bar{E}$  ejerce una fuerza  $\bar{F}$  sobre esos portadores de -- carga dada por

$$\bar{F} = q\bar{E} = qE(\hat{i}_x) \quad (\text{a.7})$$

La dirección de la fuerza dependerá de la polaridad del campo eléctrico. Esta fuerza  $\bar{F}$  hace que los portadores se muevan paralela o antiparalelamente al campo  $\bar{E}$  con una velocidad promedio  $\bar{v}$  donde

$$\bar{v} = v(\hat{i}_x) \quad (\text{a.8})$$

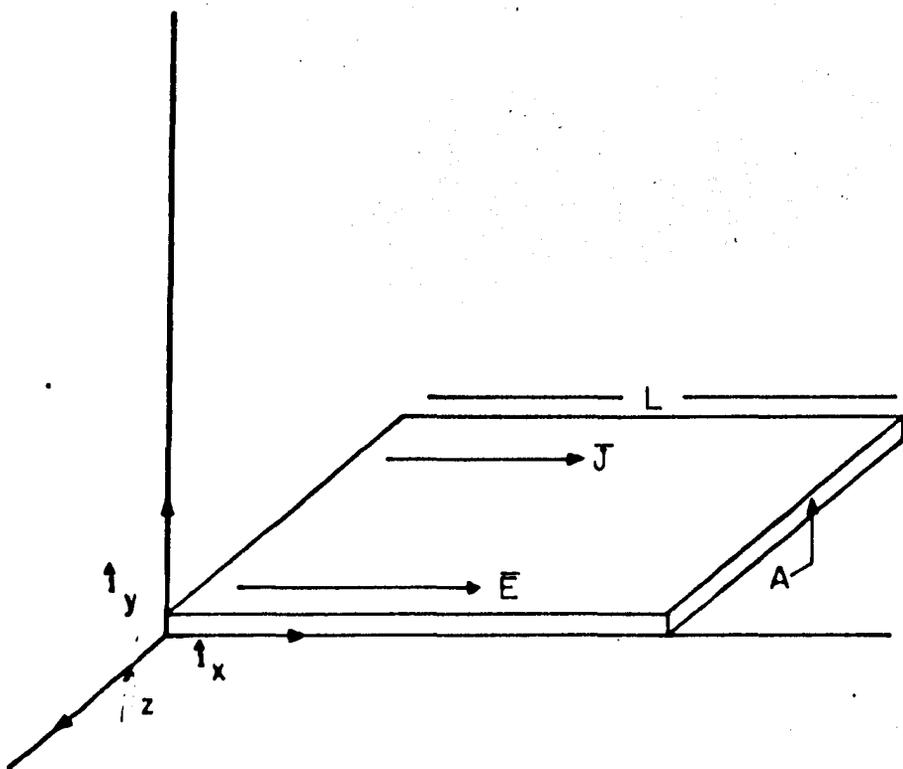


Fig. II.4. Arreglo de los factores que intervienen en la discusión teórica de la conductividad eléctrica de un material.

Ahora, si  $n$  representa el número de portadores de carga por unidad de volumen, entonces en  $dt$  segundos de tiempo se transporta una carga  $dq$ , a través del área  $A$  de la sección transversal. Por tanto

$$dq = n (\pm q) v (\pm \hat{i}_x) \cdot A \hat{i}_x dt, \text{ o}$$

$$dq/dt = I = nq\bar{v} \cdot \bar{A} \quad (\text{a.9})$$

Como se puede observar de la ecuación anterior, la corriente eléctrica depende de la densidad de carga  $nq$ , de la velocidad de la carga y del área perpendicular a la dirección del movimiento de las cargas. La corriente es independiente de la polaridad del portador de carga.

La ecuación para la corriente eléctrica puede ser expresada convenientemente en términos de la densidad de corriente  $\bar{J}$  como sigue

$$I = \bar{J} \cdot \bar{A} \quad (\text{a.10})$$

De una comparación término a término con la ecuación (a.9), es evidente que la densidad de corriente  $\bar{J}$  es

$$\bar{J} = nq\bar{v} \quad (\text{a.11})$$

Entonces, la corriente eléctrica  $I$  es una cantidad escalar y no tiene dirección. La densidad de corriente  $\bar{J}$  es un vector con dirección y magnitud.

Si se supone que los portadores de carga son electrones,

$$q = -e \text{ y } \bar{v} = v(-\hat{i}_x), \text{ entonces}$$

$$\bar{J} = n(-e) v(-\hat{i}_x) = nev\hat{i}_x \quad (\text{a.12})$$

De aquí se infiere que  $\bar{J}$  es paralela al campo eléctrico. Sucede lo mismo si los portadores de carga son huecos. Esto indica que  $\bar{J}$  es paralelo a  $\bar{E}$  independientemente del signo de los portadores.

El campo eléctrico ejerce una fuerza  $\bar{F} = qE\hat{i}_x$ . Esto causa una aceleración  $\bar{a}$  de cada portador de carga y una reacción inercial  $m^*\bar{a}$ , donde  $m^*$  es la masa efectiva del portador de carga en la muestra, por tanto

$$qE\hat{i}_x = m^*a\hat{i}_x, \text{ de donde}$$

$$a = qE/m^* \quad (\text{a.13})$$

Para obtener la velocidad  $\bar{v}$  del portador de carga en un tiempo  $t$  después de aplicado el campo eléctrico, se integra la aceleración con respecto al tiempo, de modo que

$$\bar{v} = q\bar{E}t/m^* \quad (\text{a.14})$$

Entonces la ecuación para la densidad de corriente se convierte en

$$\bar{J} = (nq^2t/m^*) \bar{E} \quad (\text{a.15})$$

La deducción de la relación anterior se hizo suponiendo que la muestra es un cristal perfecto, donde nada interfiere con el movimiento de los portadores de carga cuando responden a la influencia del campo eléctrico. Entonces, los portadores de carga son acelerados rápidamente y su velocidad tiende al infinito con el tiempo. Esto conduce a una conductividad eléctrica infinita de acuerdo a la ecuación (a.15).

Supóngase ahora, un cristal imperfecto, las imperfecciones pueden ser en forma de vibraciones de la red o fonones, centros de impurezas, dislocaciones, fronteras de grano, etc. Cualquiera que sea la causa de la imperfección el resultado es la interferencia con el movimiento de los portadores de carga libres. Dicha interferencia resulta, principalmente de las colisiones de los portadores de carga, no con otros portadores, sino con las irregularidades de red, con los defectos estructurales o con átomos fuera de sus sitios de equilibrio debido a sus vibraciones térmicas.

Los portadores de carga son acelerados por el campo eléctrico  $\bar{E}$  hasta que experimentan una colisión con alguna imperfección. En este proceso algo de la energía cinética de los portadores de carga se transfiere a la imperfección. El portador es nuevamente acelerado por el campo eléctrico y nuevamente sufre otra colisión. De este modo el portador acepta energía del campo eléctrico y la transfiere a las imperfecciones; en este sentido el portador es un convertidor de energía. Consecuentemente el movimiento de car-

ga a través de una muestra, correspondiente a una corriente eléctrica, genera calor en el material.

Sea  $\tau$  el promedio del tiempo entre cada colisión. Ahora los elementos esenciales del proceso pueden ser representados esquemáticamente en la figura II.5. En la figura II.5(a) se muestra el movimiento de los portadores en un cristal perfecto con un campo eléctrico aplicado. La aceleración es continua y los portadores se mueven sin colisiones.

La figura II.5(b) presenta el movimiento de los portadores en un cristal imperfecto, con una temperatura superior al cero absoluto, pero sin campo eléctrico aplicado. Aquí los portadores se mueven al azar debido a la energía térmica del cristal. En promedio cada  $\tau$  segundos, chocan contra una imperfección. El movimiento neto, promediado sobre algún intervalo de tiempo es cero, entonces la corriente neta es cero, como se esperaba.

La figura II.5(c) indica el movimiento combinado resultante de la imposición de un campo eléctrico a través de una muestra de cristal imperfecto. Aquí los portadores son acelerados por el campo eléctrico entre colisiones. Esto se muestra pictóricamente por la curvatura en los segmentos de trayectoria. Los portadores de carga poseen dos velocidades componentes

$$v_t = \text{velocidad térmica.}$$

$$v_d = \text{velocidad debida al campo eléctrico.}$$

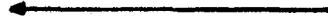
La componente de la velocidad de los portadores dirigida por el campo eléctrico, se llama velocidad de arrastre  $v_d$  y es menor que la velocidad térmica.

En el caso del cristal perfecto la velocidad de los portadores causada por el campo eléctrico fue

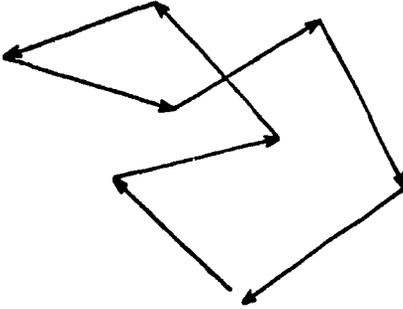
$$\bar{v} = q\bar{E}t/m^*$$

donde el tiempo  $t$  era un intervalo arbitrario. En el caso del cristal imperfecto, el intervalo de tiempo es específicamente el tiempo promedio entre colisiones, el cual es  $\tau$  debido a que los portadores son acelerados únicamente entre colisiones, por tanto

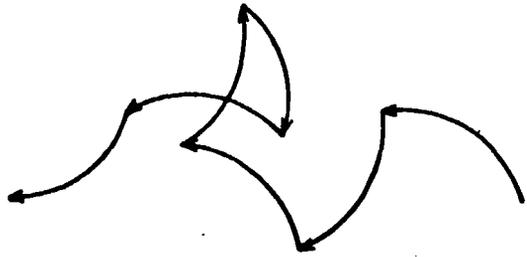
$$\bar{v}_d = q\bar{E} \tau/m^* \quad (\text{a.16})$$



( a )



( b )



( c )

Fig. II.5. Representación pictórica del movimiento de un portador de carga en distintas condiciones.

La ecuación (a.11) expresa la densidad de corriente en un cristal en forma general. Pero en este caso  $v = v_d$ , entonces combinando las ecuaciones (a.11) y (a.16) se obtiene:

$$\bar{J} = (nq^2\tau/m^*) \bar{E} \quad (a.17)$$

La cual es la ley de Ohm;  $\bar{J} = \sigma \bar{E}$ , donde

$$\sigma = nq^2\tau/m^* \quad (a.18)$$

La conductividad eléctrica dada por la ecuación anterior es un escalar si el material es isotrópico y puede ser un tensor si el material es anisotrópico.

Combinando las ecuaciones

$$I = \bar{J} \cdot \bar{A} \quad \text{y} \quad \bar{E} = V/A \hat{i}_x$$

con la ecuación (a.17) se obtiene

$$I = (nq^2\tau A/m^*L) V \quad (a.19)$$

$$I = V/R$$

$$\text{donde } R = (m^*/nq^2\tau) L/A \quad (a.20)$$

es la constante de proporcionalidad entre la corriente y el voltaje. En una gráfica de I vs. V la resistencia R estaría representada por el recíproco de la pendiente de la recta resultante. Lo cual está de acuerdo con lo presentado en la figura II.3; por tanto, está justificado el empleo de la ley de Ohm en el análisis del circuito esquematizado en la figura II.2.

En los cálculos de la conductividad eléctrica se emplearon los valores de los espesores de las películas. Estos espesores se midieron con un perfilómetro SLOAN modelo DEKTAK <sup>(7)</sup> Como ya se escribió, en cada corrida se preparó una muestra especialmente para medir espesor. En esta muestra se hizo el depósito únicamente en una franja central del sustrato. El perfilómetro posee una aguja finísima, la cual se desliza sobre las superficies y registra diferencias de elevación en éstas.

Primeramente se escoje un nivel de referencia para el movimiento de la aguja, en este caso, el nivel de referencia es la superficie del sustrato libre de película. En su movimiento sobre el sustrato, la aguja llega a la franja de película y salta para deslizarse sobre ella, bajando nuevamente a la superficie de referencia. Este salto de la aguja se amplifica un determinado número de veces, lo que proporciona en una gráfica las medidas de los espesores. En las figuras II.6a. y II.6.b. se puede ver la dependencia del espesor ( $t$ ) con la temperatura y con el porcentaje del contaminante, ( $T_s$ ) y %Sn, respectivamente.

Evidentemente la temperatura del sustrato y el porcentaje del contaminante, son los parámetros de mayor influencia sobre las propiedades finales de las películas de ITO, especialmente sobre las propiedades eléctricas. En las figuras II.7 y II.8 se muestra como depende la conductividad eléctrica con la temperatura del sustrato y con el porcentaje del contaminante, respectivamente.

Es generalmente aceptado,<sup>(9)</sup> que la dinámica de la reacción pirolítica es un proceso fuertemente dependiente de  $T_s$ , pero aún no bien conocido. Se coincide en que a bajas  $T_s$  las reacciones son lentas y producen películas con cristalitas pequeños y una resistividad grande. Esto se debe a la energía insuficiente para la expansión de las gotas del rocío y porque a bajas  $T_s$  la pirólisis no es completa. Si la reacción pirolítica no es completa, algunos subproductos o componentes intermedios son atrapados como impurezas en las películas. En el caso de que la solución rociada contenga cloruros, en la película se detecta cloro residual. Se ha visto,<sup>(6)</sup> además, que a medida que aumenta  $T_s$  el contenido de cloro en las películas disminuye.

Por otro lado, cuando  $T_s$  es alta, se incrementa el porcentaje de depósito y el tamaño de los cristalitas, y las películas presentan una menor resistividad eléctrica. Además, estas películas pueden tener estequiometría y contenido de impurezas completamente diferentes a las de las películas depositadas a bajas  $T_s$ .<sup>(3)</sup>

Con los demás parámetros fijos, hay una  $T_s$  óptima para la cual se

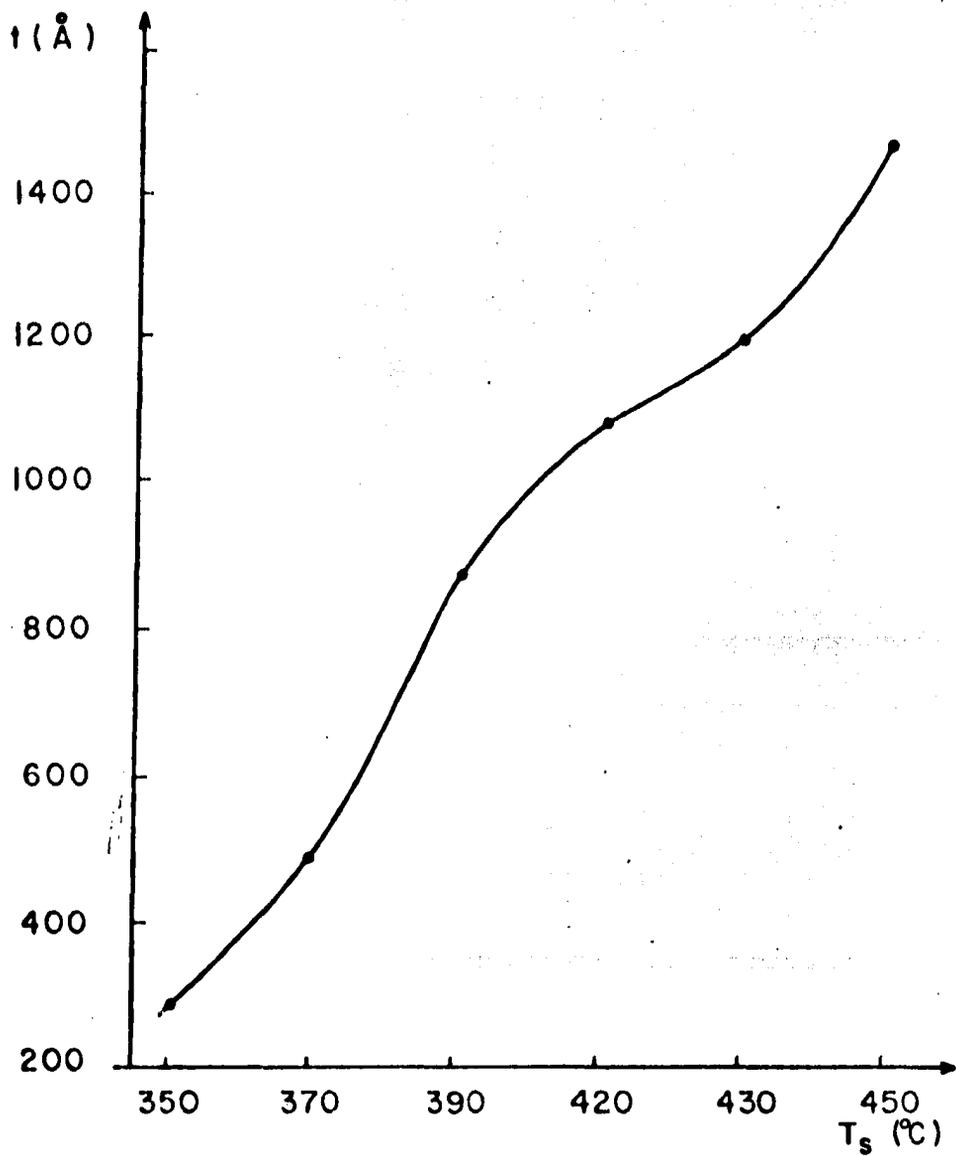


Fig. II.6.a. Gráfica de  $t$  v s.  $T_s$  en películas delgadas de ITO.

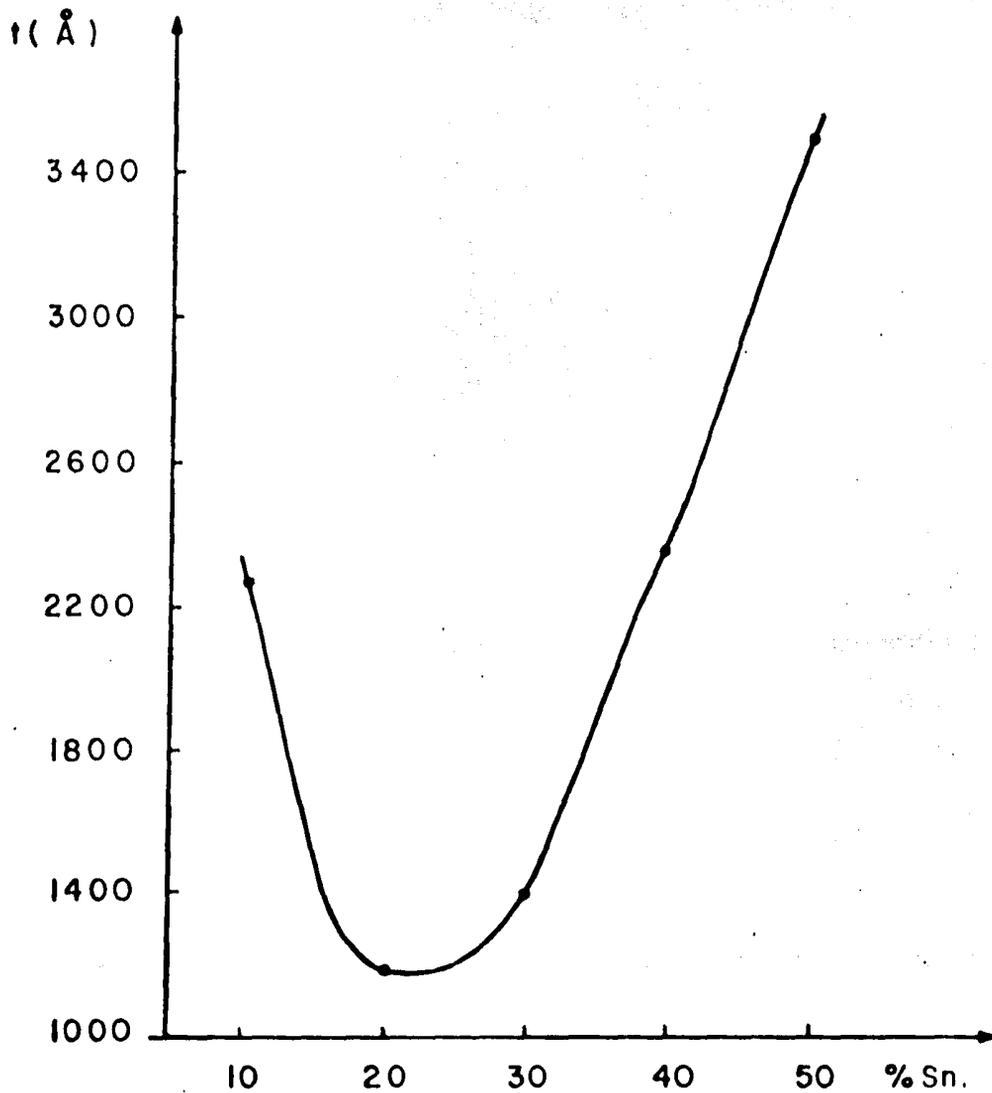


Fig. II.6.b. Gráfica de  $t$  v s. % Sn. en películas delgadas de ITO.

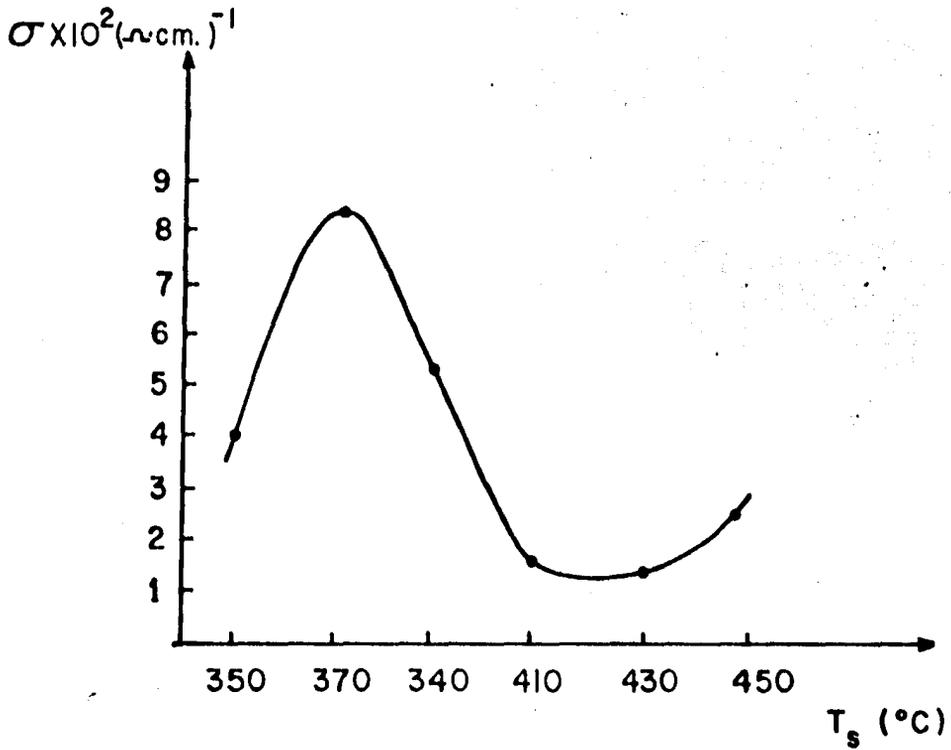
obtiene el mejor compromiso entre la transparencia y la conductividad. Varias investigaciones coinciden en que  $T_S$  óptima está en el rango de  $450^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ .  $T_S$  mayores de  $700^\circ\text{C}$  originan el ablandamiento de algunos sustratos. En todo caso  $T_S$  debería ser mucho menor que la temperatura de ablandamiento de los sustratos. Se puede observar en la figura II.7 que la máxima conductividad se alcanza inesperadamente en una región de  $T_S$  menores. Probablemente esto se deba a que la película es deficiente de oxígeno, por lo que tal vez a  $T_S$  superiores a  $370^\circ\text{C}$  se tenga una mayor oxidación del depósito lo que hace que la conductividad disminuya.

Por otro lado, se ha observado que a  $T_S$  altas la calidad del sustrato es determinante, ya que se pueden presentar efectos de interdifusión entre la película y el sustrato, lo que afecta de una manera aleatoria las propiedades de las películas. Los sustratos más empleados son vidrios de varios tipos, los cuales a altas  $T_S$  se convierten en fuentes importantes de iones, los que pueden difundirse en los depósitos y contaminarlos inadvertidamente. Desafortunadamente los iones más comunes y móviles, que se difunden desde el vidrio, actúan como aceptores en los óxidos conductores transparentes. En particular los iones alcalinos  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  tienen un radio iónico relativamente pequeño y pueden fácilmente acomodarse en sitios sustitucionales en  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e ITO (9).

El propósito principal de contaminar un material es el de mejorar algunas de sus propiedades. En este caso, las eléctricas. La física de los semiconductores muestra que la presencia de impurezas en los cristales, puede conducir a cambios esenciales en sus propiedades físicas y químicas. La conductividad eléctrica de un semiconductor se mejora si además de la creación de portadores libres generados térmicamente, se obtienen portadores libres introduciendo impurezas en el cristal durante el depósito de las películas.

A este proceso se le llama contaminación y es la técnica más común para variar la conductividad eléctrica, haciendo predominar a electrones o huecos.

Como producto de la contaminación, aparecen niveles energéticos -



**Fig. II.7. Gráfica de conductividad eléctrica en función de la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) en películas delgadas de ITO. %Sn = 20%.**

llamados donadores o aceptores en la banda prohibida.

Si la cantidad del material contaminante es relativamente pequeña se forman niveles de energía discretos. Si por el contrario, la densidad de impurezas es relativamente grande, ya no se puede considerar como discretos a los niveles creados, si no que, en vez de esto, forman una banda de energías que, dependiendo del tipo de impurezas, pueden traslapar a la banda de conducción o a la banda de valencia.

Los óxidos metálicos tienen como regla la tendencia a desviarse de la estequiometría. Así es que los donadores o aceptores, en estos materiales, se obtienen por impurezas incorporadas a la red o por defectos de ésta. Hay tres modos posibles de incorporar impurezas en la red cristalina de un óxido metálico. Las impurezas pueden ocupar lugares correspondientes al átomo metálico, sitios propios de un átomo de oxígeno o posiciones intersticiales de la red. En los dos primeros casos, las impurezas tienden a incorporarse en lugares de la red normalmente ocupados por átomos de electronegatividad similar. (2)

La regla general relativa a la distribución de los niveles de energía en la banda prohibida es como sigue: Si un átomo de impureza tiene un número más alto de valencia que el átomo de la matriz al cual sustituye, entonces se origina un nivel donador. Si por el contrario, el átomo de impureza tiene un número de valencia menor que el átomo sustituido, aparece un nivel aceptor. En el caso de átomos intersticiales (impurezas y átomos básicos fuera de su lugar en la red), los más electropositivos actúan como donadores y los más electronegativos como aceptores. Los niveles donadores se sitúan "ligeramente" por debajo del borde de la banda de conducción y los niveles de los átomos aceptores "ligeramente" por encima de la banda de valencia. (2)

Para que el proceso de contaminación contribuya realmente al aumento de la densidad de portadores libres, es de vital importancia que el ión contaminante sustituya al ión huésped apropiado. En el caso del ITO, la sustitución de un catión de  $\text{In}^{+3}$  por un catión  $\text{Sn}^{+4}$  conduce a un nivel donador en la banda prohibida, ya que se

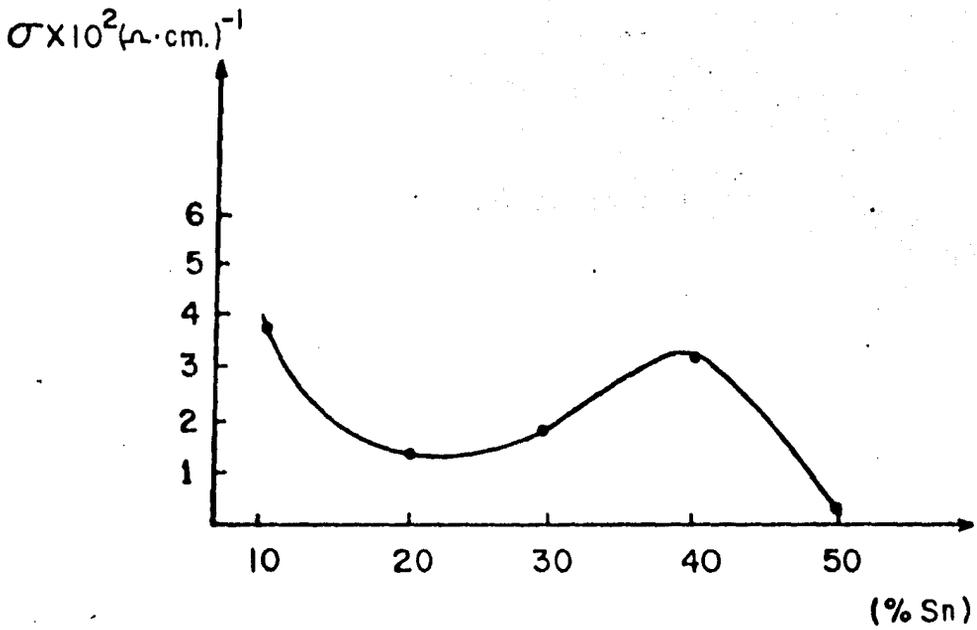
obtiene un electrón extra casi libre adecuado para la conducción. Lo que en principio conduce a pensar en una conductividad tipo n para el ITO.

Parece lógico que a medida que aumenta el porcentaje del contaminante (Sn), aumente la cantidad de electrones libres propios para la conducción y, por tanto, se observe un aumento en la conductividad eléctrica; sin embargo, en la figura II.8 se ve que no es así, sino que existe un nivel relativamente bajo (10%) del contaminante para el cual se alcanza la conductividad eléctrica máxima.

Esta aparente contradicción podría explicarse de la siguiente manera: al agregar Sn en la matriz del  $\text{In}_2\text{O}_3$  se libera una determinada cantidad de electrones, pero existe un punto límite a partir del cual más agregado de Sn causa desordenes que aumentan los mecanismos de dispersión tales como la dispersión por fonones y dispersión por impurezas ionizadas, disminuyendo con esto la conductividad eléctrica. Si el grado de deformación de la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  es considerable, ya no permite la sustitución de  $\text{In}^{+3}$  por  $\text{Sn}^{+4}$ , ni es propia para generar vacancias de oxígeno (las cuales contribuyen considerablemente a mejorar la conductividad eléctrica). El exceso de estaño hace que se formen cúmulos de  $(\text{SnO}_2)_2$  donde el oxígeno adicional juega el papel de una trampa de electrones y los átomos de Sn no son ya donadores, causando una disminución en la densidad de portadores libres y en la conductividad. (6)

Probablemente, el punto límite en el agregado de Sn, sea la solubilidad del Sn en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , la cual es de aproximadamente 6 ± 2 por ciento. (10) Sin embargo, se coincide en la literatura correspondiente que el nivel óptimo de contaminación de Sn en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  está entre el 5% y el 20%. En la figura II.8 se observa que el porcentaje óptimo del contaminante es del 10%, el cual cae en el rango de los resultados hasta ahora reportados.

Existen diversas opiniones acerca del mecanismo de incorporación del Sn en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Algunos opinan que el Sn incorporado en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  debe existir como un óxido inferior tal como



**Fig. II.8.** Gráfica de conductividad eléctrica en función del porcentaje del contaminante (% Sn) en películas delgadas de ITO.  $T_s = 430^\circ\text{C}$ .

$\text{Sn}_3\text{O}_4$ , generándose así una vacancia de oxígeno, la cual actúa como centro donador. (11)

Otros basan sus argumentos en las discrepancias presentadas por el valor de la constante de red. (12) Por un lado, se afirma que la constante de red del ITO es mayor que la constante de red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  no contaminado, lo que sugiere la incorporación sustitucional de iones de estaño mayores, es decir, de  $\text{Sn}^{+2}$  en sitios propios de  $\text{In}^{+3}$  o la incorporación de iones de estaño en posiciones intersticiales.

Sin embargo, el espectro Mossbauer no confirma la existencia de iones divalentes de estaño en la red del ITO, (13) lo que hace suponer que son los átomos en las posiciones intersticiales los que proporcionan a los portadores libres.

Por otro lado, hay quienes afirman haber observado una contracción de la constante de red del ITO, respecto de la del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , tal contracción puede explicarse por la sustitución de iones de  $\text{Sn}^{+4}$  -- los cuales son más pequeños. (14)

Tal vez, un análisis químico detallado de las películas de ITO ayudará a determinar cual de los modos alternativos de incorporación de estaño en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  ocurre realmente.

De los argumentos anteriores se desprende que el proceso de contaminación, en el ITO, tiene aun puntos confusos, lo que hace que los mecanismos de conducción eléctrica en las películas de este material no sean, hasta el momento, completamente entendidas.

## II.2.1.b. Conductividad Eléctrica en Función de la Temperatura.

En esta parte se hicieron medidas de la variación de la conductividad eléctrica como función de la temperatura aplicada a las muestras. Esto se hizo con el fin de determinar los mecanismos que controlan la conductividad eléctrica y el intervalo de temperaturas en que su influencia es dominante.

En la figura II.9, se muestra el esquema del dispositivo experimental utilizado. Las muestras se colocaron dentro de un recipiente con un vacío primario, poniéndose en contacto con un sumidero de calor que se podía enfriar con nitrógeno líquido, consiguiendo así una variación en la temperatura en el intervalo de 115°K a 273°K; la cual se midió mediante un termopar de Chromel-Alumel en contacto térmico con la muestra.

Mediante una fuente de H.P. 6111A se aplicó un voltaje constante  $V_v$  de 10 volts. El valor de la resistencia  $R_p$ , en serie con la muestra, se fijó en 1000 ohms. con una década de resistencias General Radio 1433-X. Posteriormente se llenó el recipiente  $R_n$  con nitrógeno líquido. La variación en la caída de voltaje a través de la resistencia  $R_p$  se observó mediante el voltímetro  $V_p$ . Análogamente, en el voltímetro  $V_t$  se observó la variación de la temperatura de la muestra.

Analizando el circuito eléctrico de la figura II.9 y apoyándose en la aplicabilidad de la ley de Ohm, deducida en la sección anterior, se concluyó que la resistencia de la muestra está dada por

$$R_m = R_p (V_v/V_p - 1) \quad (b.1)$$

donde  $V_p$  es la caída de voltaje a través de la resistencia  $R_p$ . Sustituyendo esta expresión en la (a.1), dada en la sección precedente, se obtienen los valores de la conductividad eléctrica (como función de la temperatura) para cada muestra.

Habiendo hecho las conversiones de voltaje del termopar (en mV) a grados Kelvin (°K), se hicieron las gráficas de  $\ln \sigma$  vs.  $1/T$ ; las cuales se muestran en la figura II.10.

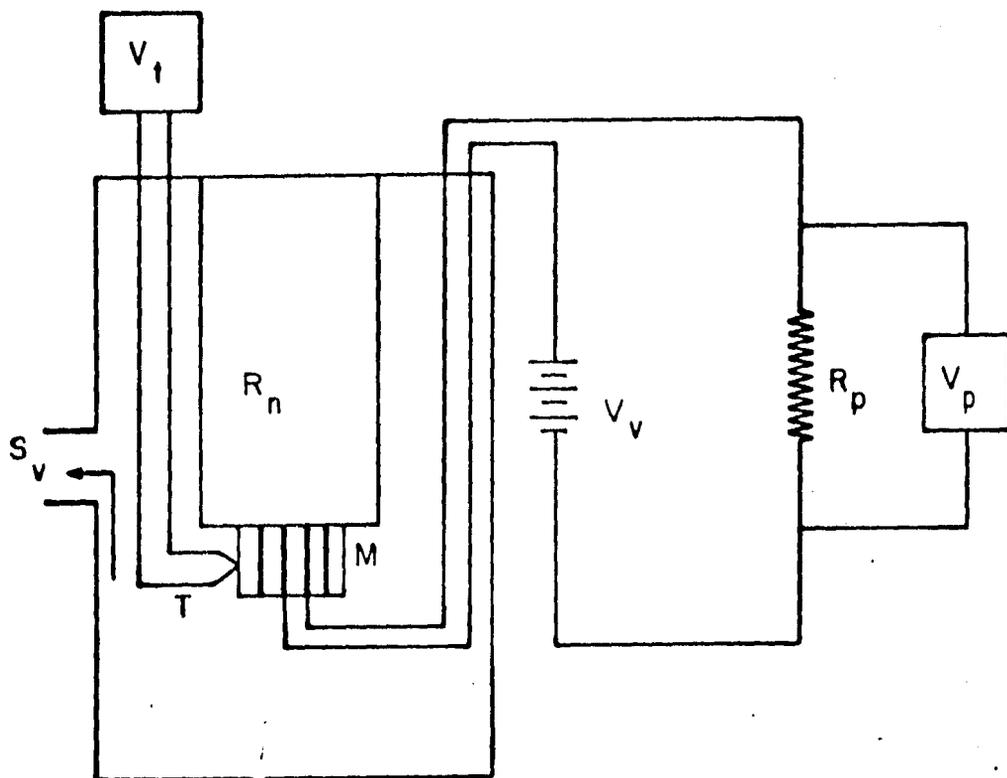


Fig. II.9. Dispositivo experimental para las medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura aplicada a las muestras de ITO.

M.-Muestra.

T.-Termopar.

$S_v$ .-Sistema de vacío.

$V_v$ .-Fuente de voltaje.

$R_p$ .-Resistencia patrón.

$V_p$ .-Voltímetro

$V_t$ .-Voltímetro.

$R_n$ .-Recipiente para nitrógeno líquido.

Antes de analizar la información que se obtiene de las gráficas, se darán algunas consideraciones teóricas acerca de la dependencia que tiene la conductividad eléctrica respecto de la temperatura. (15)

Conviene recordar que la conductividad eléctrica en los semiconductores queda determinada por la magnitud de la energía de activación y la temperatura de operación

Si el semiconductor posee impurezas donadoras, como en el presente caso, a la temperatura del cero absoluto no hay electrones libres. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura éstos se liberan de los enlaces de la impureza, ya que la energía de activación de las impurezas es menor que la energía de activación de los electrones de valencia. Un mayor aumento de temperatura provoca la ionización de todos los átomos de impureza y sólo después se manifiesta la conductividad intrínseca del semiconductor.

Por tanto, a bajas temperaturas, la conductividad del semiconductor se determina por la conductividad extrínseca, mientras que a altas temperaturas por la intrínseca.

En la figura II.11, se observa un diagrama de bandas de energía para un semiconductor con impurezas donadoras.  $\Delta E_0$  representa a la energía de activación de dichas impurezas y  $\Delta E$  el ancho de la banda prohibida. Evidentemente  $\Delta E_0 < \Delta E$ ; por eso a determinado intervalo de temperatura se manifiesta, fundamentalmente, la conductividad extrínseca, mientras que a temperaturas más altas, la intrínseca.

La expresión para la conductividad en función de la temperatura, en sus distintos rangos, puede expresarse como (16)

$$\sigma = \sigma_a \exp(-\Delta E/2kT) + \sigma_b \exp(-\Delta E_0/2kT) \quad (b.2)$$

La gráfica correspondiente a la ecuación anterior es como la presentada en la figura II.12.

La línea a representa al primer término y es la sección de altas temperaturas; la línea b representa al segundo término y está asociada con la sección de bajas temperaturas. Las dos secciones

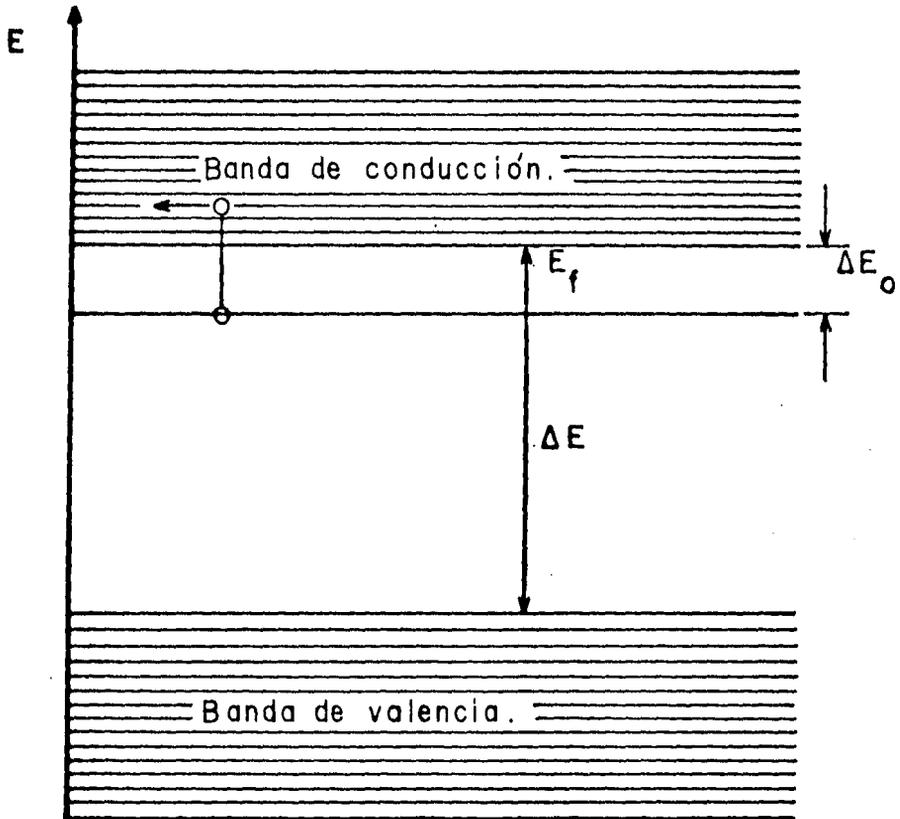


Fig. II.II. Bandas de energía para un semiconductor tipo n.  $E_f$  es el nivel de Fermi,  $\Delta E_0$  es la energía de activación de la impureza donadora y  $\Delta E$  es el ancho de la banda prohibida.

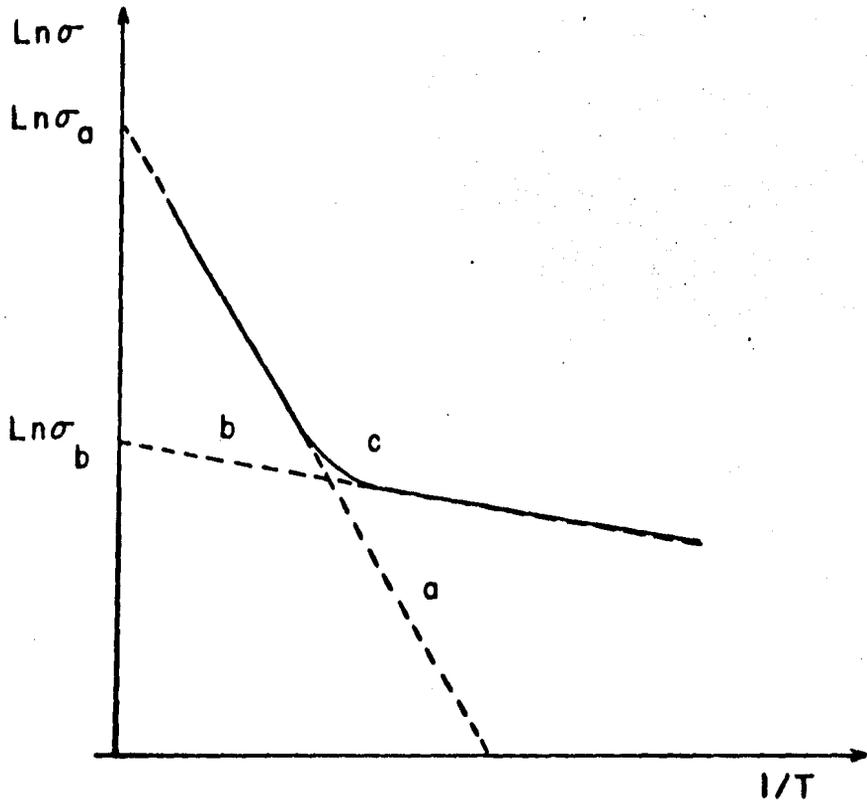


Fig. II.12. Grafica de  $\text{Ln}\sigma$  v s.  $1/T$ .

están unidas por una sección curva (línea c) la cual representa temperaturas intermedias. La pendiente de cada línea da la energía de activación del mecanismo que es dominante en esas temperaturas.

Como ya se apuntó antes, el intervalo de temperaturas empleado en este caso fue de 115°K a 273°K el cual no cubre la región de generación intrínseca. Diversos trabajos en la literatura, reportan una  $\Delta E = 3.7$  eV, para el ITO, <sup>(6)</sup> De este modo, la ecuación (b.2) puede expresarse únicamente como

$$\sigma = \sigma_a \exp(-\Delta E_o/2kT) \quad (b.3)$$

Aplicando logaritmo natural se obtiene:

$$\ln \sigma = -\Delta E_o/2k(1/T) + \ln \sigma_a \quad (b.4)$$

Aquí  $\ln \sigma$  es una función lineal de  $1/T$ , cuya pendiente es  $-\Delta E_o/2k$  y  $\ln \sigma_a$  es la ordenada al origen, esto es, la conductividad eléctrica cuando  $1/T \rightarrow 0$ , es decir, cuando  $T \rightarrow \infty$ .

Del valor de la pendiente se calcula  $\Delta E_o$ ; este es uno de los procedimientos más empleados para calcular dicha energía.

Como puede verse en la figura II.10, las gráficas de las muestras de ITO son rectas prácticamente horizontales, es decir, no dependen - por lo menos en el intervalo de 115°K a 273°K - de la temperatura.

En base a esto podría decirse que, para el caso de estos materiales, el comportamiento de las películas es como el de un semiconductor degenerado.

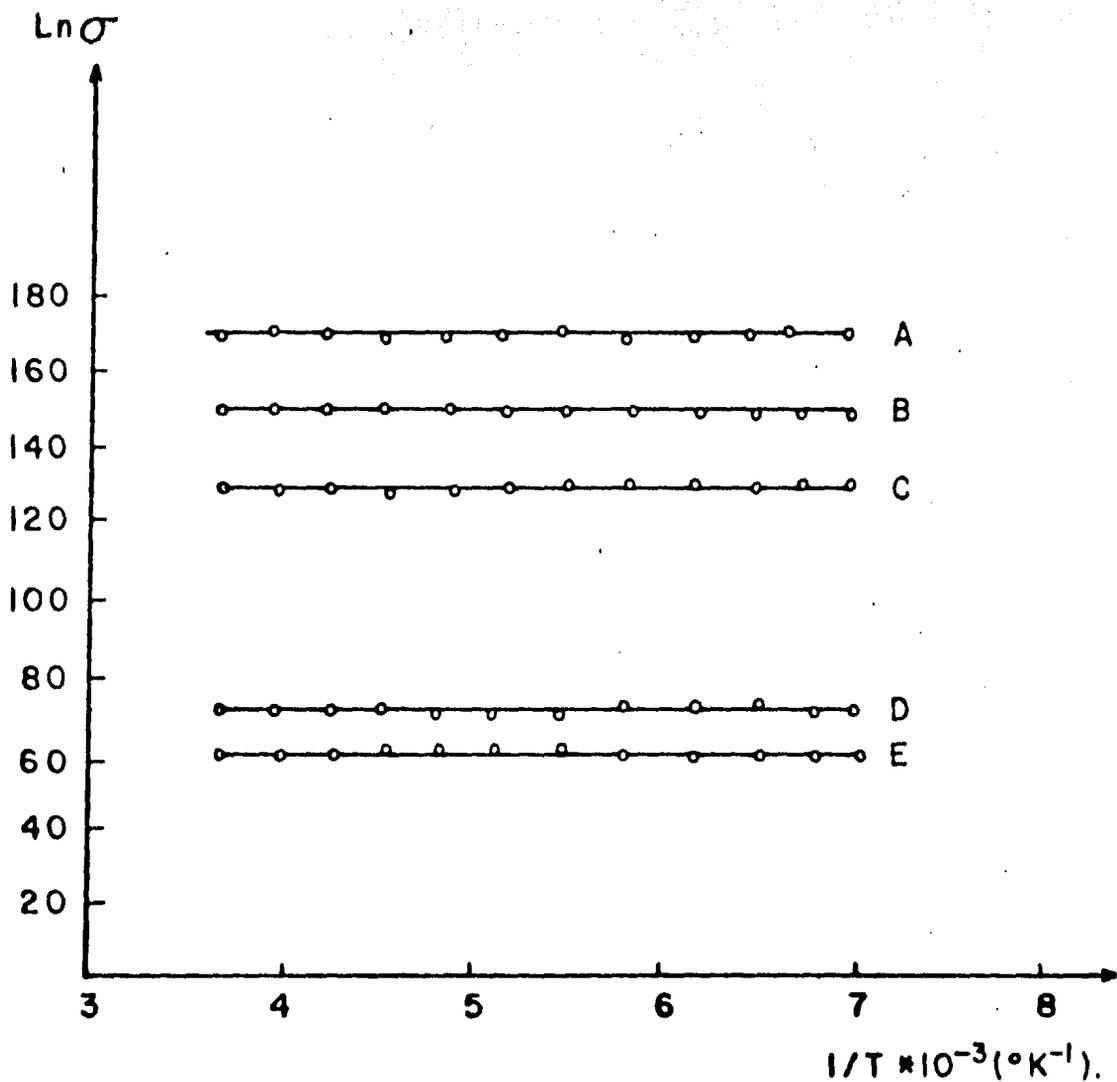


Fig. II.10. Gráfica de  $\sigma$  v.s.  $1/T$  en películas delgadas de ITO.

- A.- ITO(8,2)312      B.- ITO(8,2)212      C.- ITO(9,1)512
- D.- ITO(8,2)612      E.- ITO(8,2)512

### II.2.1.c. Efecto Hall y Efecto Termoeléctrico.

Una vez conocidas la conductividad eléctrica a temperatura ambiente y como función de la temperatura, las propiedades eléctricas quedan completas con el conocimiento de la densidad de portadores de carga libres, la movilidad y el signo de éstos.

La técnica más comúnmente empleada para obtener esta información está basada en la realización del efecto Hall.

Para realizar este experimento se empleó la técnica de los cuatro contactos.<sup>(7)</sup> Sobre cada muestra se depositaron, por evaporación, cuatro contactos eléctricos de indio en la forma que se muestra en la figura II.13., donde se presenta el arreglo experimental empleado.

A cada una de las muestras se le aplicó un campo magnético externo mediante un electroimán CENCO 79637-77. La magnitud del campo se midió con un gaussmetro Bell 240. Se usaron campos magnéticos de aproximadamente 2 kilogauss. Con un generador de funciones se aplicó una señal triangular externa entre los electrodos exteriores.

La señal de la diferencia de potencial generada entre los electrodos interiores (voltaje Hall  $V_H$ ) se envió al canal Y de una graficadora X-Y, H.P. 7047A. Asimismo, la señal de la caída de voltaje ( $V_p$ ) en la resistencia  $R_p$ , conectada en serie con la muestra, se envió al canal X. De este modo, se obtuvieron las gráficas de  $V_H$  vs.  $V_p$  como la que se muestra en la figura II.14. En todos los casos, las gráficas fueron lineales, pasando por el origen.

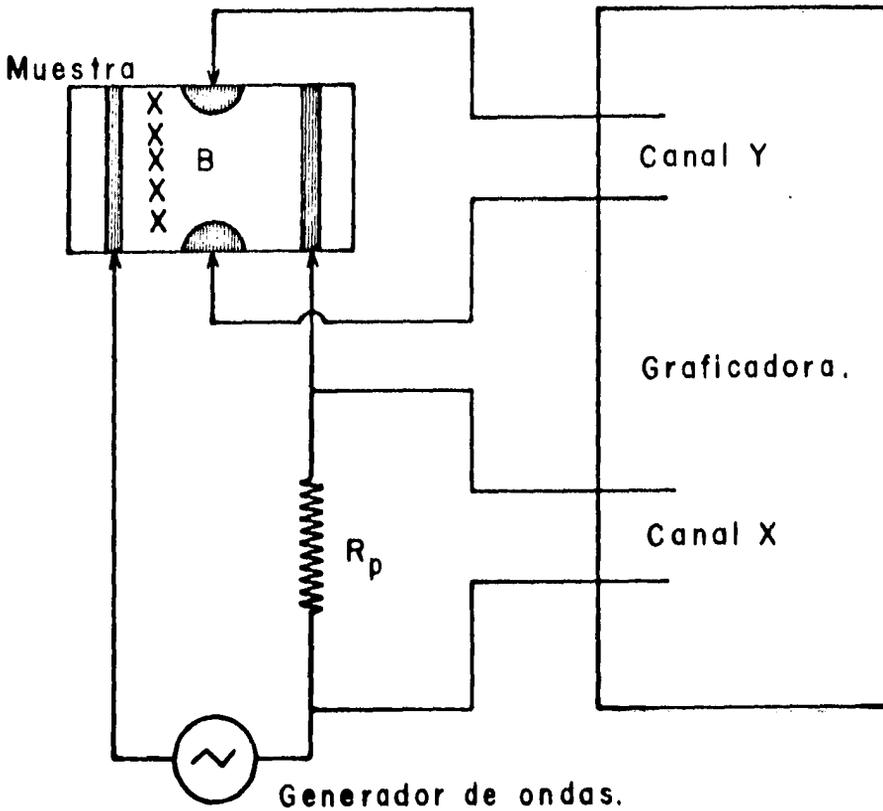
Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente.

Para obtener el valor de constante de Hall  $R_H$  se hizo uso de la relación<sup>(7)</sup>

$$R_H = tV_H / BI \quad (c.1)$$

Analizando el circuito de la figura II.13, y considerándolo válida la ley de Ohm se concluye que

$$I = V_p / R_p \quad (c.2)$$



**Fig. II.13** Dispositivo experimental para las medidas de efecto Hall en películas delgadas de ITO.

**B.**- Campo de inducción magnética.

**$R_p$ .**-Resistencia patrón.

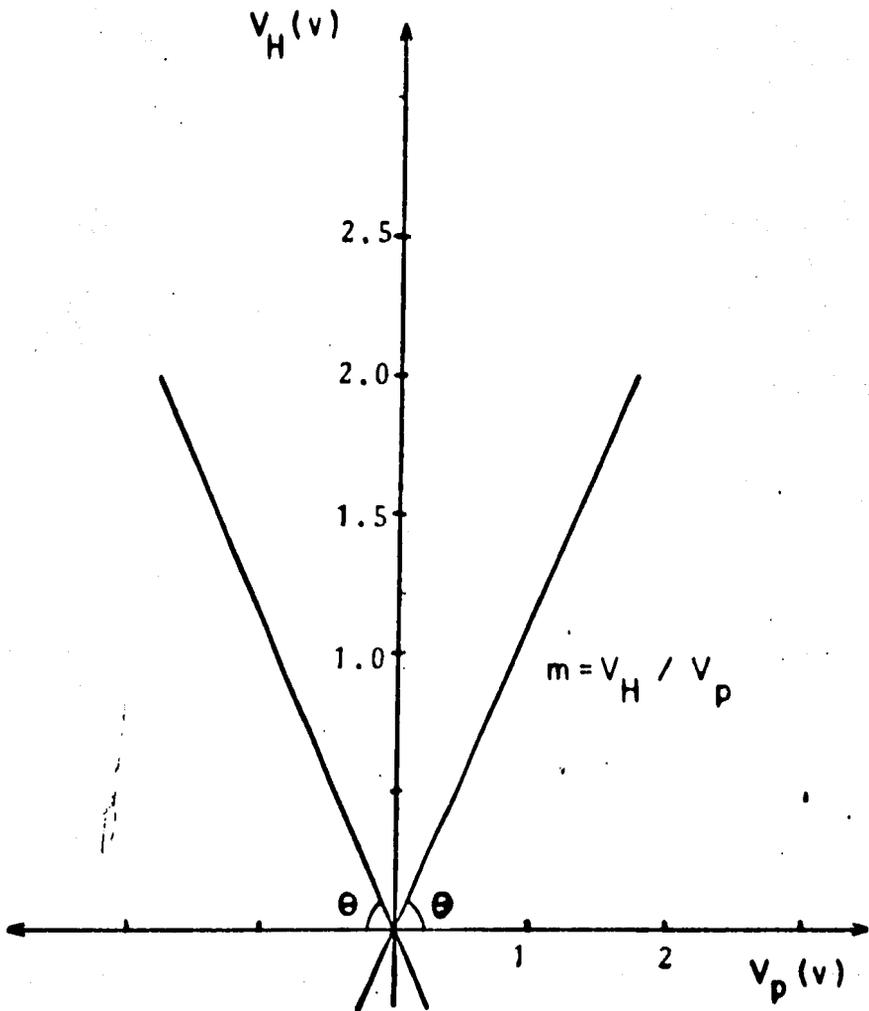


Fig. II.14. Gráfica de  $V_H$  v.s.  $V_p$  obtenida para la muestra ITO(6,4)512 en el efecto Hall.

Combinando las expresiones (c.1) y (c.2) se obtiene :

$$R_H = tR_p/B (V_H/V_p) \quad (c.3)$$

donde  $V_H/V_p$  es la pendiente de cada una de las rectas obtenidas en cada gráfica.

Se comprobó que la conductividad eléctrica es tipo n, ya que la polaridad del voltaje Hall ( $V_H$ ) así lo indicó.

Empleando los valores de la conductividad eléctrica, ya obtenidos, y mediante las relaciones

$$\mu_H = \sigma R_H \quad n = c/R_H e \quad \text{y} \quad \mu_d = \sigma / ne \quad (c.4)$$

se calcularon los valores de la densidad de portadores ( $n$ ) y las movilidades ( $\mu_H$  = movilidad Hall,  $\mu_d$  = movilidad de arrastre). En la expresión para  $n$ ,  $c$  es una constante igual a la unidad si el semiconductor es degenerado como en el presente caso. Los resultados finales se presentan en la tabla II.4.

Para hacer un breve análisis teórico del efecto Hall, considérese un modelo como el de la figura II.15<sup>(17)</sup>.

Si se aplica un campo eléctrico  $\vec{E}$  en la dirección  $x$ , circulará una corriente eléctrica y la densidad de corriente  $\vec{J}$  coincidirá en sentido con el vector de campo eléctrico aplicado a la muestra. Si no hay campo magnético externo, la superficie equipotencial que pasa por los puntos A y B es perpendicular al campo  $\vec{E}$  de donde la diferencia de potencial entre estos puntos es cero. Si se aplica un campo magnético  $\vec{H}$ , perpendicular a la dirección de la corriente, entonces los portadores de carga que se mueven con velocidad  $\vec{v}$ , experimentan una fuerza dada por

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (c.5)$$

donde  $\vec{B}$  es el vector de inducción magnética y  $q$  la carga del portador. La dirección de esta fuerza depende del signo de la carga de los portadores y del producto vectorial  $\vec{v} \times \vec{B}$ . Si  $\vec{J}$  es normal a  $\vec{H}$ , la fuerza desvía a los portadores perpendicularmente a  $\vec{v}$  y  $\vec{H}$ , provocándose una separación espacial de carga que da origen a un

·Tabla II.4. Resultados obtenidos en el efecto Hall.

MUESTRA	$R_H$ (cm <sup>3</sup> /C)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> / $\Omega$ *C.)	$n$ (cm <sup>-3</sup> )
ITO(5,5)512	38.18	2103.7	$1.93 \cdot 10^{17}$
ITO(6,4)512	3.27	1092.2	$2.25 \cdot 10^{18}$
ITO(7,3)512	5.72	1201.2	$1.29 \cdot 10^{18}$
ITO(8,2)512	2.73	43.8	$2.7 \cdot 10^{18}$
ITO(9,1)512	2.1	756.0	$3.50 \cdot 10^{18}$
ITO(8,2)112	136.36	16.4	$5.40 \cdot 10^{16}$
ITO(8,2)212	433.6	$3.6 \cdot 10^5$	$1.70 \cdot 10^{16}$
ITO(8,2)312	10.23	5422	$2.00 \cdot 10^{17}$
ITO(8,2)412	12.50	2000	$5.90 \cdot 10^{17}$
ITO(8,2)612	0.17	42.84	$4.49 \cdot 10^{19}$

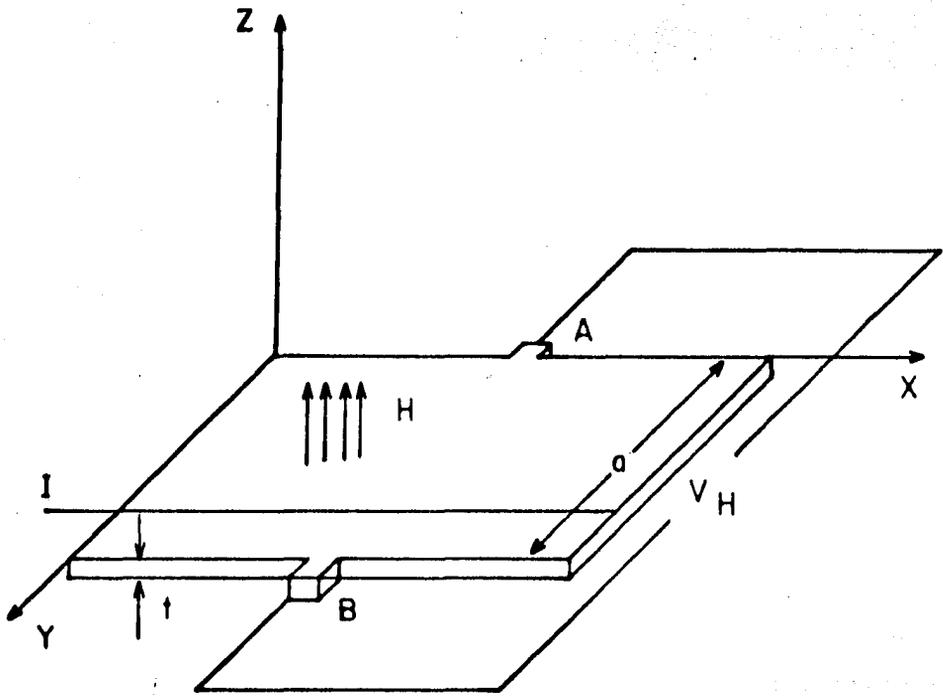


Fig.II.15. Modelo para el análisis teórico del efecto Hall en películas delgadas semiconductoras.

$V_H$ .- Voltaje Hall.

A,B.-Electrodos para las medidas del voltaje Hall.

I.- Corriente a través de la película.

H.- Campo magnético.

t.- Espesor de la película.

a.- Ancho de la película.

campo eléctrico  $\bar{E}$ . Entonces el campo eléctrico total  $\bar{E}_t$  ya no coincide en dirección con  $\bar{J}$  y entre los puntos A y B aparece una diferencia de potencial  $V_H$ . A grandes rasgos en esto consiste el efecto Hall.

Al final se llega a un equilibrio en el cual la fuerza magnética que desvía lateralmente a los portadores de carga es anulada por la fuerza eléctrica en sentido contrario  $q\bar{E}_H$  causada por el campo eléctrico de Hall, es decir

$$q\bar{E}_H + q\bar{v} \times \bar{B} = 0$$

o bien

$$q\bar{E}_H = -q\bar{v} \times \bar{B} \quad (c.6)$$

Combinando esta última expresión con :  $\bar{J} = nq\bar{v}$  se obtiene

$$q\bar{E}_H = (1/n) \bar{J} \times \bar{B} \quad (c.7)$$

si  $\bar{J} = J_x$  y  $\bar{B} = B_z$ , entonces

$$E_H = (-1/nq) J_x B_z \quad (c.8)$$

de donde

$$-1/nq = E_H / J_x B_z = E_H / (I_x / A) B_z \quad (c.9)$$

y como  $E_H = V_H/a$  y  $A = a \times t$ , donde  $a$  es el ancho de la muestra y  $t$  su espesor, entonces

$$-1/nq = V_H t / I_x B_z$$

definiendo  $-1/nq = R_H$ , finalmente se obtiene

$$R_H = V_H t / I_x B_z \quad (c.10)$$

Combinando las ecuaciones (c.8), (c.9) y (c.10) se obtiene

$$n = 1/R_H e \quad (c.11)$$

donde  $e = -q$  para el caso en que los portadores mayoritarios sean electrones.

Combinando el valor de la conductividad ( $\sigma$ ) y la constante de

Hall se pueden definir la movilidad Hall como:

$$u_H = \sigma R_H \quad (c.12)$$

y la movilidad de arrastre como:

$$u_d = \sigma / ne \quad (c.13)$$

La movilidad caracteriza la capacidad del portador de carga de desplazarse bajo la acción de un campo eléctrico. Numéricamente es igual a la velocidad de desplazamiento del portador de carga bajo la acción del campo eléctrico de magnitud 1 V/cm. de aquí que la movilidad  $\mu$  se pueda expresar como

$$\mu = v/E \quad \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg.} \quad (c.14)$$

donde  $\bar{v}$  es la velocidad del portador bajo el campo eléctrico  $\bar{E}$ .

La magnitud de la movilidad depende de la naturaleza de la red cristalina y del número de perturbaciones en la misma, ya que en esos lugares se producen las dispersiones; generalmente debidas a fonones, impurezas ionizadas, dislocaciones, fronteras de grano, etc. Las impurezas perturban la estructura periódica de la red y, por eso, disminuyen la magnitud de la movilidad.

Podría decirse en cierto sentido que por la magnitud de la movilidad se puede tener una idea acerca de la pureza y perfección de un semiconductor.

En términos generales, la dependencia de la movilidad respecto de la temperatura, cuando contribuyen tanto la dispersión por impurezas ionizadas como la dispersión por fonones, está dada por

$$\mu^{-1} = 1/a T^{3/2} + 1/b T^{-3/2} \quad (c.15)$$

donde T es la temperatura y a y b son constantes que dependen del material considerado. A bajas temperaturas predomina el término con  $T^{-3/2}$ . A altas temperaturas rige la relación inversa. Esto significa que la dispersión por impurezas ionizadas tiende

a dominar a bajas temperaturas y la dispersión por fonones lo hace a temperaturas altas. <sup>(18)</sup>

Analizando los resultados del efecto Hall, presentados en la tabla II.4., se observa que los valores de las movilidades son mayores a los esperados, teniendo en cuenta que estas películas -- son policristalinas y de grano relativamente pequeño. <sup>(9)</sup>

Además, del estudio del comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura, hecho en la sección precedente, se -- concluyó que el material tiene características propias de un -- semiconductor degenerado, donde la densidad de portadores de carga libres debe ser al menos del orden de  $10^{19}$  portadores por --  $\text{cm.}^3$ ; lo que tampoco se obtiene de los resultados del efecto -- Hall. En base a lo anterior, puede conjeturarse que lo que se -- tiene es un material con una alta densidad de portadores y una baja movilidad, en cuyo caso el efecto Hall no arroja resultados confiables. Luego entonces, se crea la necesidad de hacer otro -- tipo de estudio para obtener la información que el efecto Hall no proporciona satisfactoriamente.

Otro experimento que permite obtener información acerca de la -- densidad de portadores y de la movilidad, está basado en la realización del efecto termoeléctrico o efecto Seebeck.

Esta técnica es particularmente útil para materiales de movilidades pequeñas (hasta aproximadamente  $10^{-2} \text{ cm.}^2/\text{V seg.}$ ) <sup>(16)</sup>, -- donde el efecto Hall (en el cual el voltaje Hall medido es proporcional a la movilidad) puede volverse difícil y no dar resultados confiables.

En la figura II.16. puede apreciarse un dibujo esquemático del montaje experimental para la realización del efecto termoeléctrico.

La muestra se colocó en un recipiente metálico con un vacío --- primario. Se estableció un gradiente de temperaturas a través de ella, lo cual se logró calentando uno de los extremos con un diodo como se muestra en la figura. De este modo, se logró una diferencia de temperaturas  $T = T_2 - T_1$  entre los extremos.

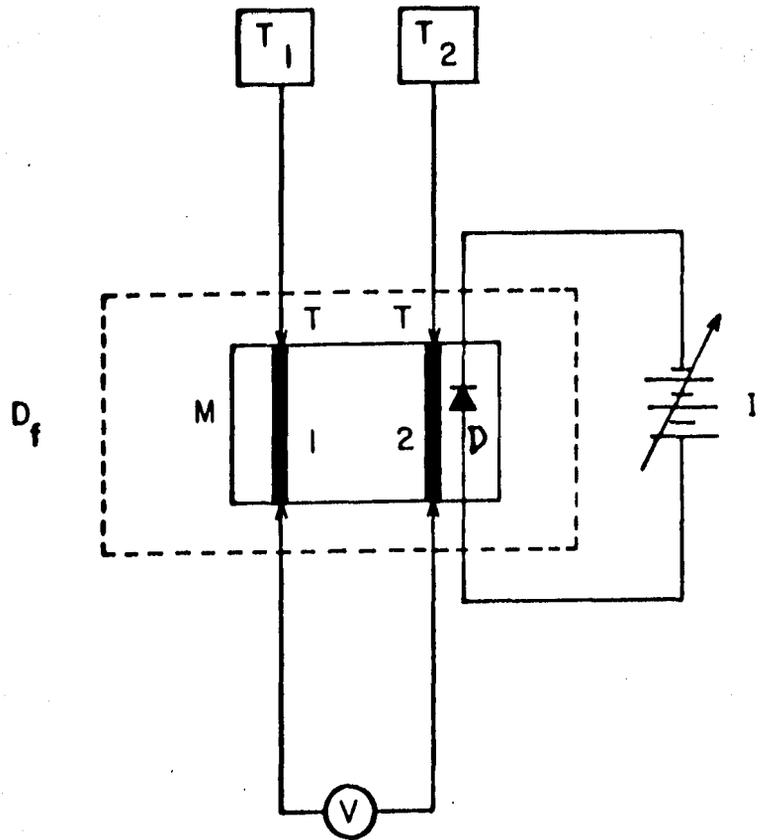


Fig. II.16. Dispositivo experimental para el efecto termoelectrico en peli culas delgadas de ITO.

$T_1, T_2$ .- Medidores de temperatura.

I.- Fuente de corriente.

D.- Diodo.

V.- Voltmetro.

M.- Muestra.

$D_f$ .- Dedo frío.

T.- Termopares (Cobre-Constantan).

1,2.- Electrodo s de indio.

Como consecuencia del proceso anterior se generó una diferencia de potencial  $\Delta V$  entre los extremos de la muestra, la cual se midió con un microvoltímetro conectado a los electrodos interiores. De esta manera se consiguieron gráficas de  $\Delta V$  vs.  $\Delta T$  de cuya pendiente se obtuvo la potencia termoeléctrica ( $\alpha$ ), ya que

$$\alpha = \Delta V / \Delta T \quad (c.16)$$

Las mediciones antes descritas se hicieron a distintas temperaturas de referencia ( $T_r$ ). El intervalo de estas temperaturas de referencia fue de  $-40^\circ\text{C}$  a  $+40^\circ\text{C}$  el cual se logró con ayuda de nitrógeno líquido para enfriar y del diodo, antes citado, para calentar. Finalmente se graficó  $\alpha$  vs.  $T_r^{-1}$ . Estas gráficas muestran una dependencia lineal entre  $\alpha$  y  $T_r^{-1}$ . El valor de las pendientes es proporcionalmente representativo del nivel de Fermi. (19)

Empleando la relación (20)

$$E_f = h^2 / 8m^* (3n/\pi)^{3/2} \quad (c.17)$$

donde  $E_f$  es el nivel de Fermi y  $h$  es la constante de Planck, se calculó la densidad de portadores libres. En este cálculo se empleó el valor de la masa efectiva electrónica ( $m^*$ ) aceptada en la literatura para el ITO,  $m^* = 0,54m_0$  (6).

Con el valor aproximado, obtenido para  $n$  y el valor de la conductividad eléctrica ya conocido, se calcularon los valores de las movilidades. Los resultados obtenidos de esta manera se presentan en la tabla II.5.

Teóricamente, la imposición de un gradiente de temperatura a través de una muestra, origina que la energía cinética promedio de los portadores libres en el extremo caliente, aumente; causando una difusión de electrones hacia el extremo frío. El desbalance de carga originado por esta difusión establece un campo eléctrico suficiente para hacer que el flujo neto de corriente a través de la muestra sea cero.

Tabla II.5. Cantidades obtenidas en el efecto termoeléctrico.

MUESTRA	$\alpha$	$E_f$	n	$\mu$
	mV/°C	eV	cm. <sup>-3</sup>	cm <sup>2</sup> /V·s
ITO(5,5)512	-0.075	0.066	9*10 <sup>19</sup>	3.6
ITO(6,4)512	-0.090	0.152	3*10 <sup>20</sup>	6.5
ITO(7,3)512	-0.130	0.103	2*10 <sup>20</sup>	7.3
ITO(8,2)512	-0.059	0.081	2*10 <sup>20</sup>	7.5
ITO(9,1)512	-0.060	0.153	3*10 <sup>20</sup>	7.6
ITO(8,2)112	-0.060	0.240	7*10 <sup>20</sup>	3.7
ITO(8,2)212	-0.068	0.080	1*10 <sup>20</sup>	40.0
ITO(8,2)312	-0.058	0.132	3*10 <sup>20</sup>	12.6
ITO(8,2)412	-0.081	0.210	5*10 <sup>20</sup>	1.9
ITO(8,2)612	-0.002	0.053	2*10 <sup>19</sup>	75.0

La potencia termoeléctrica ( $\alpha$ ) se define como el cociente entre el campo eléctrico y el gradiente de temperatura. Además, es proporcional a la diferencia de energías ( $E - E_f$ ) la de los portadores participantes y la del nivel de Fermi.

La potencia termoeléctrica para un metal es

$$\alpha = \Delta V / \Delta T = \pi^2 k^2 T / q E_f \quad (c.18)$$

y es del orden de unos cuantos microvolts por grado Kelvin.

Para un semiconductor degenerado  $\alpha$  está dada por<sup>(19)</sup>

$$\alpha = k/e \left[ (s/6 + 1/2) \pi^2 \right] E_f / kT \quad (c.19)$$

aquí  $s$  es una constante que depende del mecanismo de dispersión específico para los portadores involucrados,  $E_f$  es el nivel de Fermi medido con respecto al fondo de la banda de conducción,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $e$  es la carga del portador.

En la tabla II.5., se puede observar que los valores obtenidos para la potencia termoeléctrica ( $\alpha$ ), a temperatura ambiente, son del orden de microvolts, los cuales son similares a los presentados por los materiales metálicos; esto indica que se tiene un material con una alta densidad de portadores, y considerando que estas películas son semiconductoras, cabe la posibilidad de considerarlas como degeneradas. Esta última conclusión es reforzada por el hecho de tener valores relativamente pequeños del nivel de Fermi  $E_f$  y densidades de portadores del orden de  $10^{20}$  por centímetro cúbico.

Las movilidades obtenidas son similares a las generalmente reportadas en la literatura,<sup>(21)</sup> aunque con los valores obtenidos, probablemente habría sido posible determinarlas mediante el efecto Hall, no obstante ser relativamente pequeñas.

De acuerdo a las aplicaciones que se les da a este tipo de películas, el conocimiento de sus propiedades ópticas es fundamental. En particular, cuando se usan como contactos conductores transparentes y como películas selectivas de radiación en general, es relevante el conocimiento acerca de su capacidad para transmitir la luz que incide sobre ellas. De acuerdo con lo anterior, se obtuvieron los espectros de transmisión de las muestras de ITO, mediante un espectrofotómetro BAUSCH & LOMB modelo 2000, el cual registra la información de un doble haz de luz; uno proviene de la muestra por analizar y el otro de una muestra de referencia. Primeramente se colocó una muestra de vidrio Pyrex en la trayectoria de cada uno de los haces para la calibración, posteriormente se sustituyó uno de los vidrios de referencia por el vidrio con la película de ITO. La variación de la longitud de onda de la radiación incidente se hace automáticamente. La respuesta se obtiene mediante un tubo fotomultiplicador. De este modo se obtuvieron los valores de transmisión óptica para cada longitud de onda en el intervalo de 300nm. a 850nm. tomados cada 10nm., Este intervalo cubre la porción visible del espectro solar (390nm, a 780nm.) donde es importante conocer el porcentaje de transmisión para el caso de estas películas.

En las figuras II.17 y II.18 se presentan las gráficas del porcentaje de transmisión óptica en función de la longitud de onda.

Para analizar someramente, en forma teórica, el fenómeno de transmisión óptica en una película delgada semiconductor, considérese un modelo como el presentado en la figura II.19.<sup>(22)</sup> Supóngase que la muestra por analizar se ilumina normalmente con un haz de luz monocromática de intensidad  $I_0$  (como se ve en la figura); entonces, debido a los procesos de reflexión y absorción, dicha intensidad sufre una disminución. Supóngase que llega luz de una intensidad  $I$  a una capa de espesor  $dx$  de película; la cantidad de luz absorbida en dicha capa es proporcional a la intensidad de la

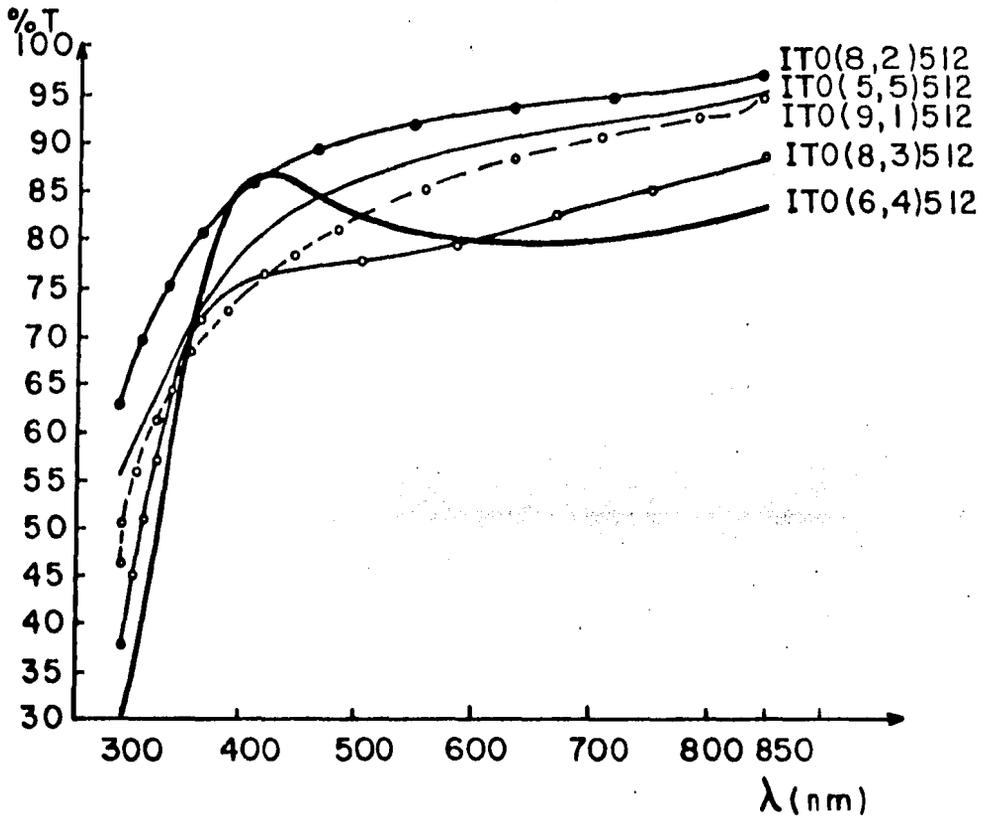


Fig. II.17. Gráfica de % T v s.  $\lambda$ . Variación de la Transmisión óptica como función del porcentaje del contaminante (% Sn).

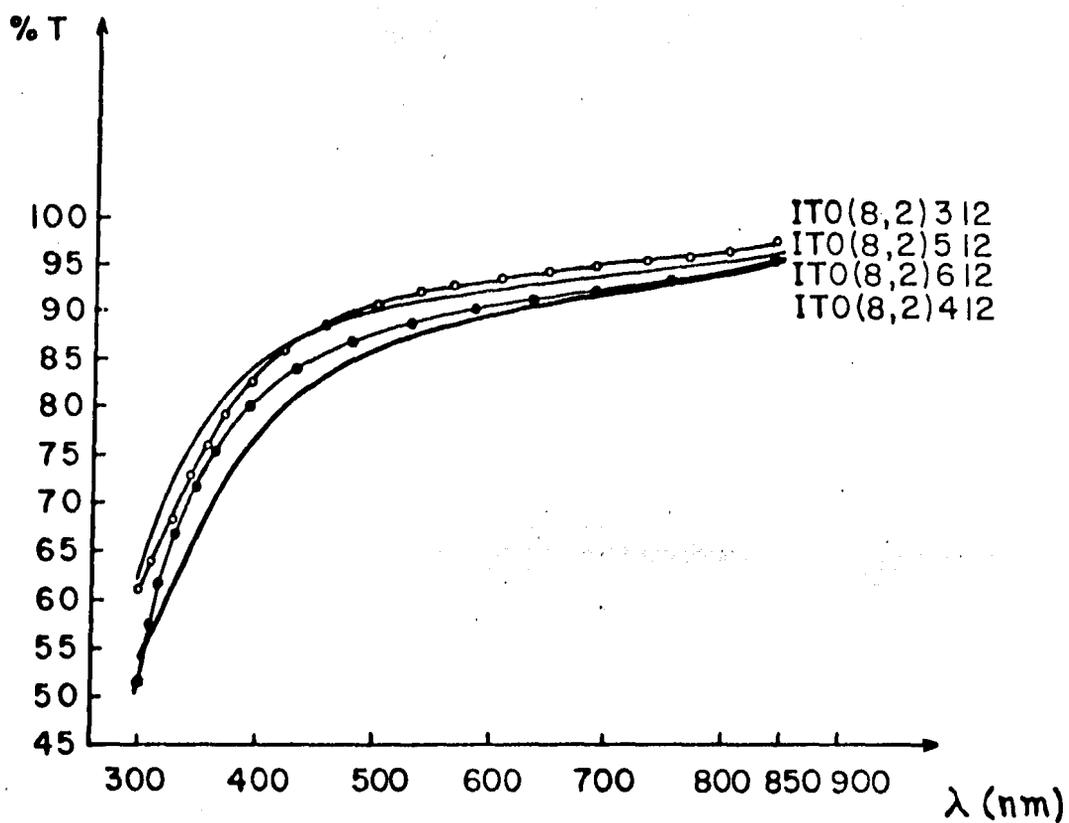


Fig. II.18.a. Gráfica de % T vs.  $\lambda$  Variación de la transmisión óptica en función de la Ts.

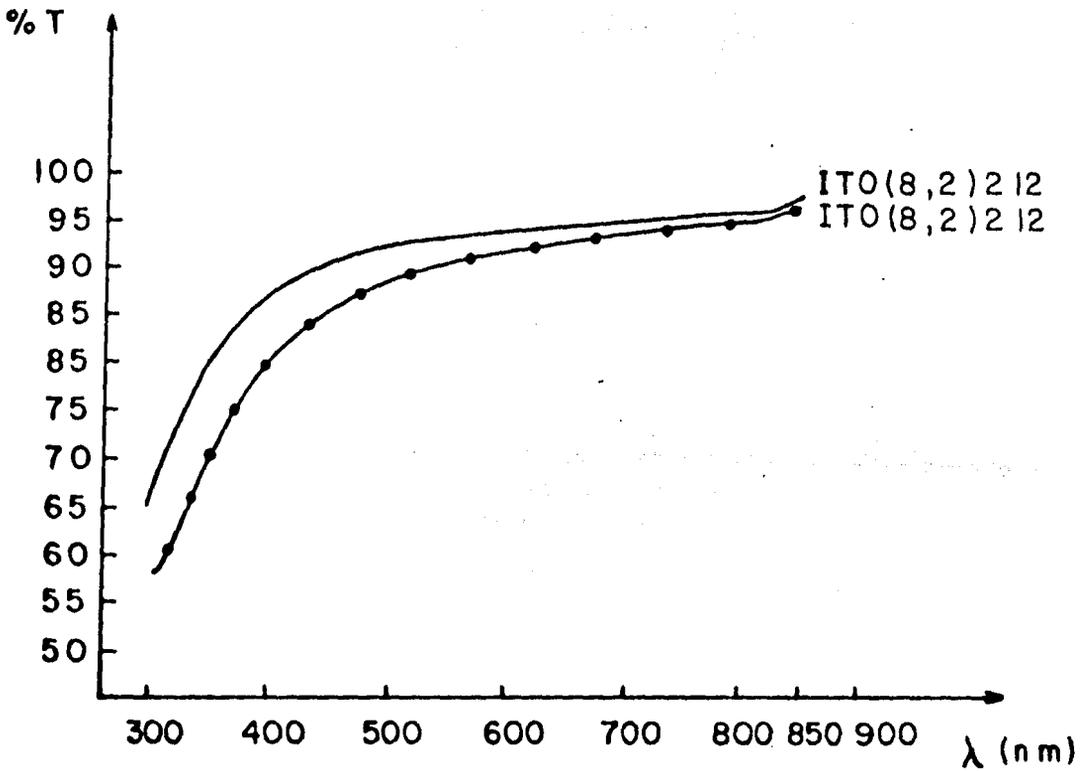


Fig. II.18. b. Gráfica de % T vs. λ. Variación de la transmisión óptica en función de la Ts.

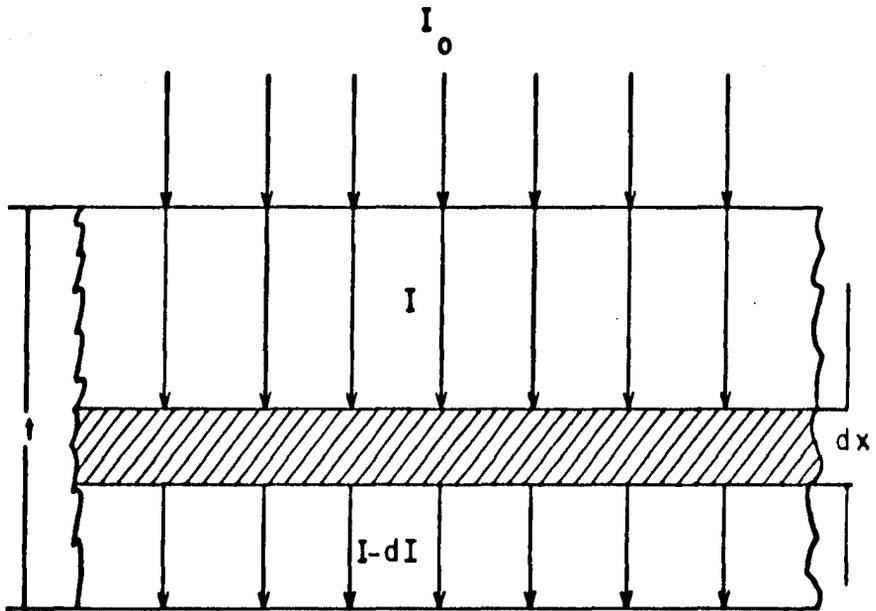


Fig.II.19. Modelo teórico para el análisis de la transmisión y absorción de luz en una película -- delgada semiconductor.

$t$ .- Espesor de la película.

$I_0$ .-Intensidad de la luz incidente.

$I$ .- Intensidad de la luz que llega a la capa  $dx$ .

$dx$ .-Espesor de una capa de película.

luz incidente y al espesor  $dx$ . Debido a la absorción de la luz por la capa  $dx$ , la intensidad de la radiación se reduce en la magnitud  $dI$ . Entonces

$$-dI = \alpha I dx, \quad (2.1)$$

donde  $\alpha$  es la constante de proporcionalidad involucrada y representa a la cantidad de energía absorbida del haz incidente por la capa y se le conoce como coeficiente de absorción.

Si se integra la expresión (2.1) sobre el espesor total de la película se obtiene

$$\int_{I_0}^I dI/I = - \int_0^t \alpha dx$$

de donde

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2.2)$$

Conocida como ley de Buger-Lambert. Aquí el coeficiente  $\alpha$  es una característica de la capa absorbente y depende de la longitud de onda de la radiación incidente.

De la expresión (2.2) puede deducirse, despreciando la reflexión, una expresión simplificada para la transmitancia (T)

$$T = I/I_0 = e^{-\alpha t} \quad (2.3)$$

de donde podría calcularse el coeficiente de absorción en función de la transmitancia (y a su vez de la longitud de onda) y del espesor de la película.

La variación en el porcentaje de luz transmitida por estas películas, se debe fundamentalmente al proceso de reflexión en la superficie de la película y los procesos de absorción que tienen efecto en el cuerpo de la misma.

De acuerdo a lo anterior, conviene hacer un resumen acerca de los distintos procesos de absorción. En la figura II.20. se puede observar a los tipos de transición dependiendo del proceso de absorción considerado. <sup>(20)</sup>

La absorción de la radiación en los semiconductores puede estar

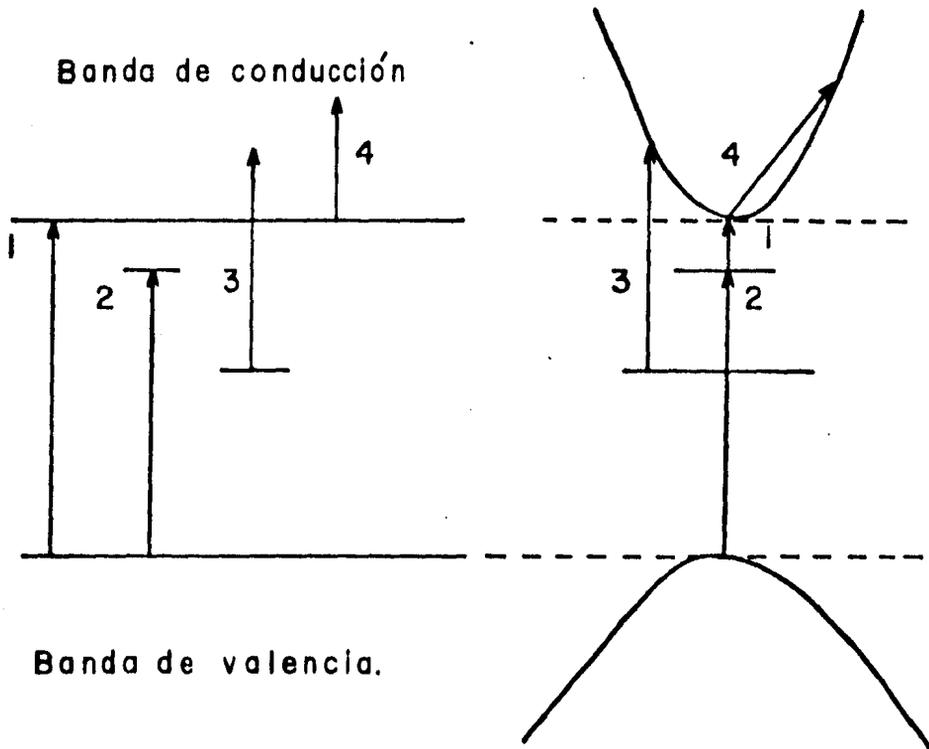


Fig.II.20. Tipos de transiciones ópticas, tanto en un modelo de bandas planas como en una gráfica de  $E$  v s.  $K$ . (1) excitación banda a banda (intrínseca), (2) formación de excitones, (3) excitación de impurezas y (4) excitación de portadores libres.

relacionada con la variación del estado energético de los portadores libres o bien los ligados a los átomos, así como con la variación de la energía vibratoria de los átomos de la red.

Las transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción son comúnmente llamadas transiciones fundamentales o intrínsecas y pueden clasificarse en directas (si únicamente está involucrado un fotón) o indirectas (si involucra un fotón y un fonón).

Para transiciones directas el coeficiente de absorción  $\alpha$  se relaciona con el ancho de la banda prohibida  $E_g$  mediante

$$\alpha = C ( hv - E_g )^x \quad (2.4)$$

donde C es una constante,  $hv$  la energía del fotón y el valor de x es 1/2 para transiciones permitidas y 3/2 para transiciones prohibidas. De la expresión anterior se podría calcular el valor de  $E_g$  si se graficara  $\alpha^{1/x}$  vs.  $hv$ .

La excitación óptica que produce un par electrón-hueco ligado, conocido como excitón, requiere menos energía que para producir un par electrón-hueco a través de la banda prohibida. El electrón y el hueco que forman al excitón pueden ser térmicamente disociados en portadores libres o pueden recombinarse con la emisión de luz o fonones. Este tipo de transición es la identificada con el número 2 en la figura.

La transición marcada con el número 3 es la que se produce por la llamada absorción extrínseca o por impurezas. Si existen impurezas en el semiconductor, crean niveles energéticos en la banda prohibida; por eso a energías menores que la correspondiente a la anchura de la banda prohibida es aun posible excitar electrones a la banda de conducción desde los niveles de las impurezas ocupadas por electrones o excitar electrones desde la banda de valencia a niveles de impurezas no ocupados. Cada uno de estos procesos origina la absorción óptica.

La absorción directa de fotones por portadores libres causa una

transición a estados de energía más altos dentro de la misma banda. Ya que los estados energéticos inicial y final de esta transición están en la misma banda. Esta transición está marcada con el número 4 en la figura.

Finalmente, si el cambio en las vibraciones de la red, se debe a un proceso de absorción, esta se llama absorción de la luz por la red. Este es el único de los fenómenos de absorción, antes descritos, que no involucra transiciones electrónicas.

Una vez hecho el resumen de los procesos de absorción que tienen lugar en estos materiales, conviene agregar que, según trabajos reportados, <sup>(6)</sup> es la absorción intrínseca (como transiciones permitidas directas) el proceso de absorción predominante en estas películas. El valor de la constante de absorción propio de este tipo de transición está alrededor de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , <sup>(20)</sup> el cual está de acuerdo con los valores obtenidos a partir de la ecuación (2.3), los que están en el rango de  $10^3$  a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , en el intervalo de longitudes de onda utilizadas.

Otra fuente de pérdida de luz en estas películas es la reflexión en la superficie, la cual es considerada como la fuente de pérdida de luz más importante, según varios investigadores. <sup>(23)</sup> Esta consideración parece razonable si se toma en cuenta que es bien sabido que las películas elaboradas por rocío pirolítico presentan, en general, una topografía accidentada, es decir, con rugosidades superficiales, las que favorecen la dispersión de la luz incidente provocando así la reflexión y constituyéndose como una fuente de pérdida de luz apreciable.

En resumidas cuentas, puede decirse que la luz que deja de transmitirse se debe a una combinación de las pérdidas provocadas por la absorción y la reflexión sin que pueda determinarse, hasta ahora, cual es el proceso predominante.

En la tabla II.6. se presentan los promedios (media aritmética) de los porcentajes de transmisión en la región visible del espectro. Las figuras II.21 y II.22 representan el comportamiento

Tabla II.6. Porcentajes promedio de luz transmitida en películas delgadas de ITO.

MUESTRA	% T promedio
ITO(9,1)512	85
ITO(8,2)512	92
ITO(7,3)512	80
ITO(6,4)512	83
ITO(5,5)512	88
ITO(8,2)112	93
ITO(8,2)212	90
ITO(8,2)312	92
ITO(8,2)412	88
ITO(8,2)612	90

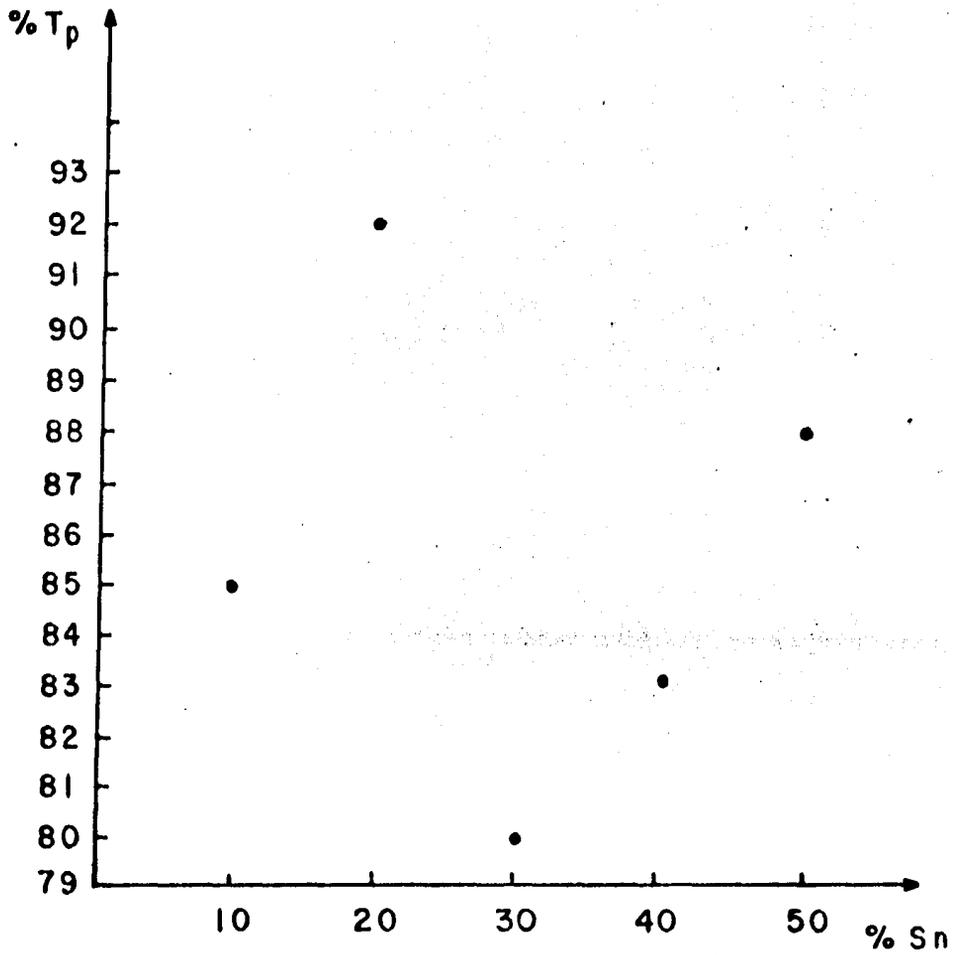


Fig.II.21. Gráfica de porcentaje de transmisión óptica promedio ( $T_p$ ) en función del porcentaje del contaminante ( $\% Sn$ ) en películas delgadas de ITO.

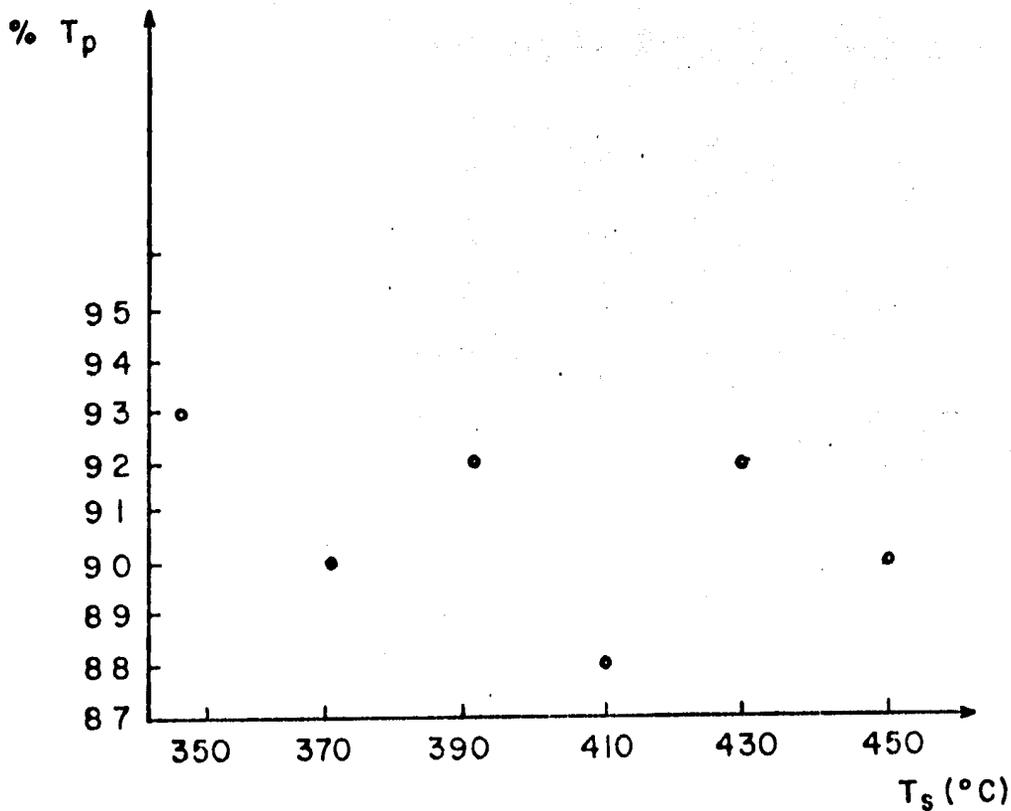


Fig. II.22. Gráfica de porcentaje de transmisión óptica promedio ( $T_p$ ) en función de la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) en películas delgadas de ITO.

de los porcentajes promedio de transmisión en función del porcentaje del contaminante (%Sn) y la temperatura del sustrato ( $T_s$ ), respectivamente. Dadas las características de la gráfica de la figura II.21, no podría afirmarse categóricamente el tipo de dependencia que existe entre la luz transmitida y la concentración del contaminante.

En la gráfica de la figura II.22, como puede verse, las variaciones en el porcentaje promedio de transmisión con la temperatura del sustrato, son relativamente pequeñas.

De lo anterior puede concluirse que las propiedades ópticas (por lo menos el porcentaje de luz transmitida) no son afectadas tan fuertemente como lo son las propiedades eléctricas, por parámetros tan significativos como la temperatura del sustrato. En general, se coincide en esto, en la mayoría de los trabajos reportados. <sup>(24)</sup>

Cuando se hace la investigación de un material determinado, es importante conocer el tipo de estructura que éste posee. Ya que en gran parte sus propiedades importantes están determinadas por la forma en que se distribuyen sus partículas (átomos y moléculas) constituyentes.

Conviene saber si un material es cristalino o bien amorfo, pues, la regularidad de su estructura cristalina facilita la tarea de comprender y calcular sus propiedades físicas, lo que no sucede en el caso de los materiales amorfos. Si el material es cristalino es importante conocer las orientaciones y espaciamientos de los planos atómicos, debido a que estas características pueden tener influencia en los procesos de conducción, ya sea eléctrica o térmica.

El conocimiento de la estructura permite, además, la posibilidad de variar provechosamente sus propiedades, por ejemplo, contaminándolo con otro material adecuado.

En el caso de las películas de ITO, el análisis de la estructura se hizo mediante difracción de rayos X. La muestra analizada fue etiquetada como ITO(5,5)512 que es la que tiene mayor porcentaje de contaminación. El tiempo de rocío de esta muestra fue de 60 minutos.

La muestra se sometió a prueba en un difractómetro de rayos X - SIEMENS D-500, la radiación empleada fue de  $\text{Cu } k\alpha$  con una longitud de onda de 1.5405 Å a 30 kV y 30 mA. La velocidad del papel (en el que se dibujó el difractograma) fue de 5 cm./min. y la velocidad del goniómetro (medidor de ángulos) fue de 5°/min.

Un diagrama esquemático del difratómetro puede verse en la figura II.23. Asimismo un dibujo del difractograma obtenido está en la figura II.24.

La determinación de los índices con que se identifica a los planos difractantes de los rayos X, así como la determinación de la constante de red, a partir de los ángulos correspondientes a los picos del difractograma, se hizo de la siguiente manera : prime-

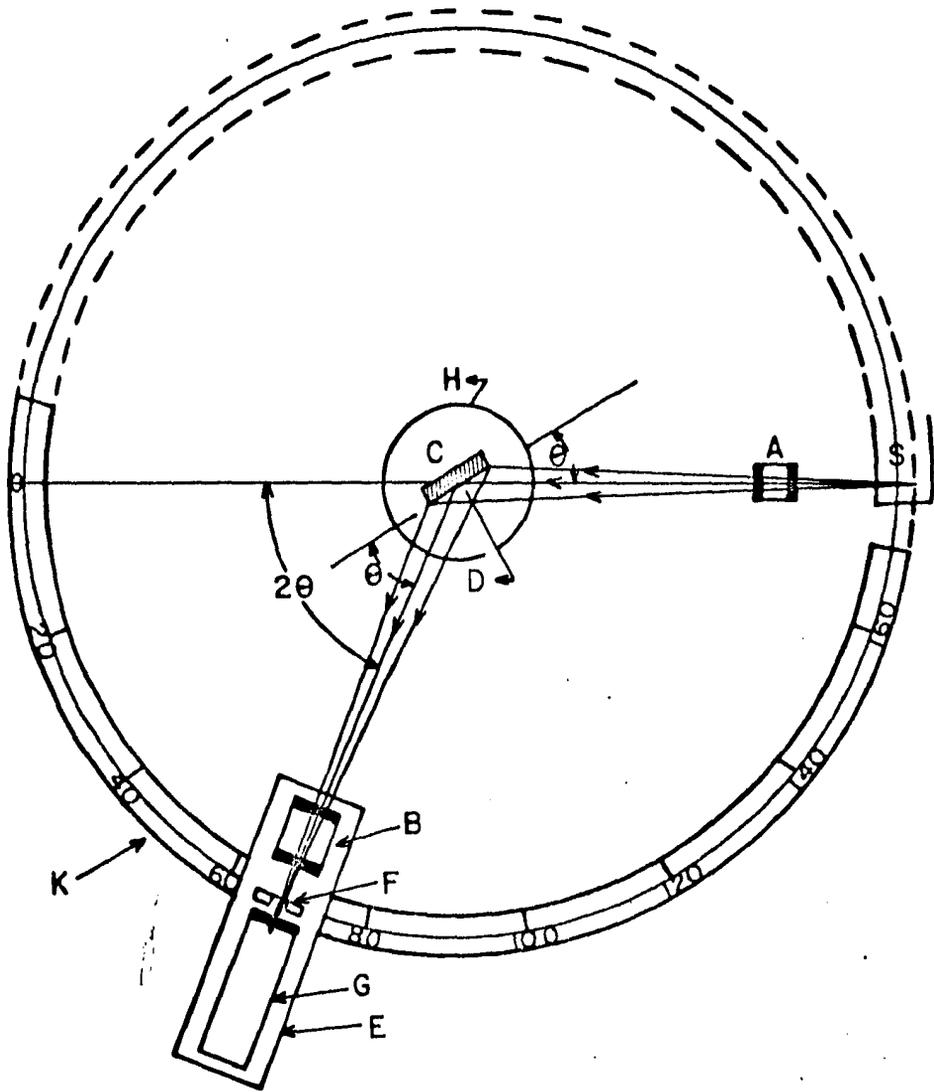


Fig.II.23. Esquema del difractómetro de rayos X.

C.- Muestra.

H, E.- Soportes.

A, B.- Rendijas colimadoras.

S.- Fuente de rayos X.

G.- Contador.

K.- Escala en grados.

D.- Eje del difractómetro.

F.- Rendija.

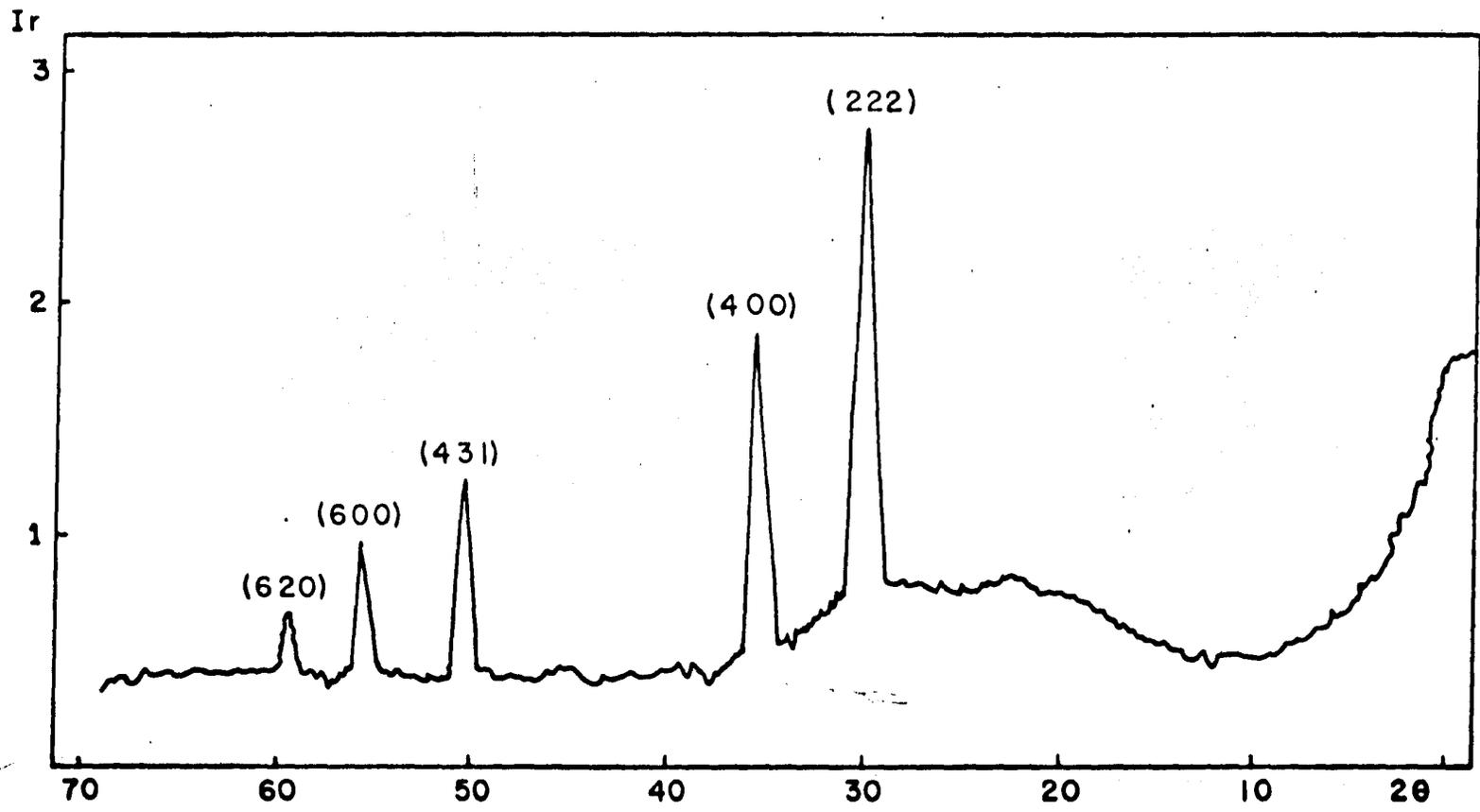


Fig. II.24. Difractograma de rayos X de la muestra ITO(5,5)5I2.

ramente, por comparación con las tarjetas de la ASTM (American Society for Testing and Materials) (6-0416), se concluyó que los picos presentados por el difractograma del ITO coinciden con aquellos propios del  $\text{In}_2\text{O}_3$  sin contaminación. La conclusión anterior se ve apoyada por las conclusiones coincidentes de trabajos reportados. <sup>(25)</sup> En general, se coincide en que el ITO y el  $\text{In}_2\text{O}_3$  -- presentan una estructura similar.

El  $\text{In}_2\text{O}_3$  cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo <sup>(6)</sup>, lo que se hace extensivo para el ITO.

Un cristal cúbico presenta picos de difracción cuyos valores de  $\text{sen}^2 \theta$  satisfacen la ecuación siguiente

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\text{sen}^2 \theta}{S} = \lambda^2 / 4a^2 \quad (3.1)$$

Considerando que la suma S es siempre un entero y a y  $\lambda$  son constantes, el problema de asignar índices al patrón de difracción se reduce a encontrar un conjunto de enteros S que den un cociente -- razonablemente constante cuando dividen a cada uno de los valores de  $\text{sen}^2 \theta$ . Los valores de S (y consecuentemente los de h, k y l) -- que satisfacen la ecuación (3.1) se hallaron por simple inspec--- ción, tomando en cuenta que la suma h+k+l debe ser par, ya esta es una exigencia para una estructura cúbica centrada en el cuerpo. <sup>(26)</sup> Finalmente, a partir de los valores obtenidos para  $\text{sen}^2 \theta / S$ , se calcularon los valores de la constante de red (a) correspondientes a cada pico. Los resultados finales se presentan en la tabla II.7.

La difracción de rayos X se emplea como técnica para el análisis de cristales desde principios de siglo (1912), cuando el físico alemán von LAUE razonó que si los cristales estaban compuestos de átomos regularmente espaciados los cuales podían actuar como centros dispersores para rayos X, y si los rayos X eran ondas elec-- tromagnéticas de longitud de onda aproximadamente igual a la distancia interatómica dentro del cristal, entonces debería ser posi-- ble difractar rayos X por medio de cristales. Una vez realizados los experimentos, se demostró al mismo tiempo la naturaleza ondu--

latoria de los rayos X y la periodicidad de los átomos dentro de un cristal,

El análisis de los espectros de difracción de rayos X por cristales con poca simetría es un proceso complicado. Para el caso de cristales con alta simetría, como los cúbicos, los principios de este análisis pueden describirse de una manera relativamente sencilla.

Refiriéndose al modelo de la figura II.25., considérese los rayos 1 y 1a del haz incidente; ellos chocan en los átomos K y P del primer plano y se dispersan en todas direcciones. Solamente en las direcciones 1' y 1a', los rayos dispersados están en fase y se refuerzan uno a otro. Esto se debe a que la diferencia en la longitud de sus trayectorias entre los frentes XX' y YY' es

$$QK-PR = PK\cos\theta - PK\cos\theta = 0 \quad (3.2)$$

Similarmente, los rayos dispersados por todos los átomos del primer plano en una dirección paralela a 1' están en fase y contribuyen al rayo difractado. Esto será válido para todos los planos por separado y sirve para hallar la condición para el reforzamiento de los rayos dispersados por átomos en planos diferentes. Los rayos 1 y 2, por ejemplo, son dispersados por los átomos K y L y la diferencia de trayectorias para los rayos 1K1' y 2L2' es

$$ML + LN = d\sin\theta + d\sin\theta \quad (3.3)$$

Esta es también la diferencia de trayectoria para el solapamiento de los rayos dispersados por S y P en la dirección mostrada, ya que en esta dirección no hay diferencia de trayectoria entre los rayos dispersados por S y L o por P y K. Los rayos dispersados 1' y 2' estarán en fase si esta diferencia de trayectoria es igual a un número entero de longitudes de onda, o si

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.4)$$

Esta ecuación se conoce como ley de Bragg para la difracción de rayos X. Desde el punto de vista físico, la ecuación establece que se observará un pico en la intensidad difractada cuando  $\lambda$ ,  $d$  y  $\theta$  tomen valores tales que el valor correspondiente de  $n$  sea un

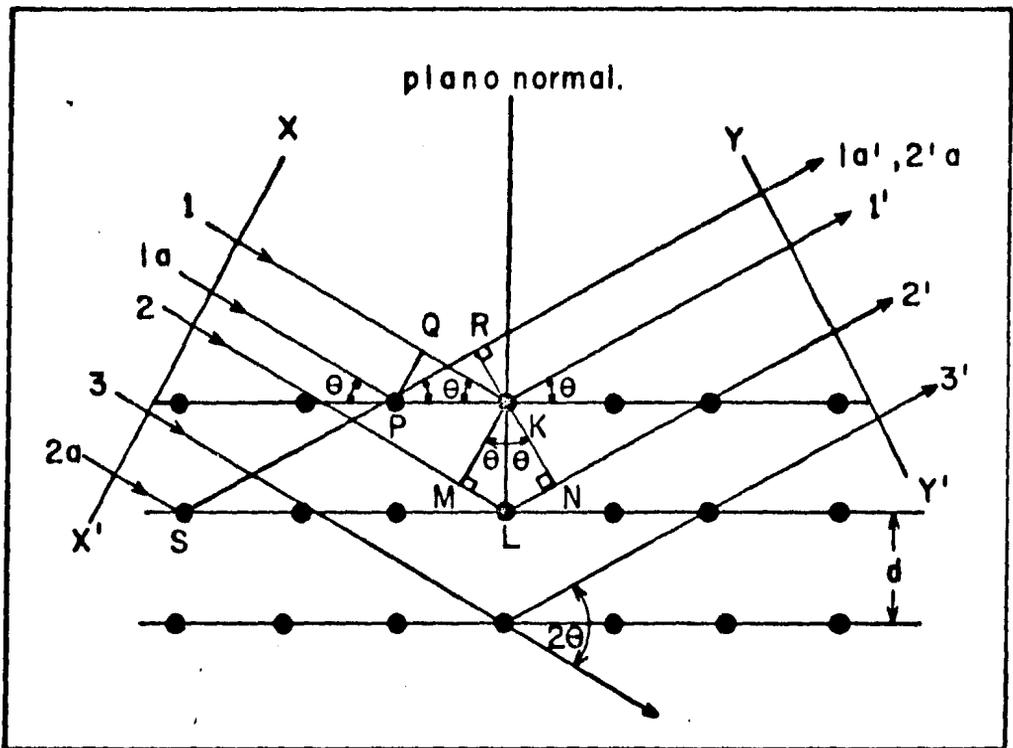


Fig. II.25. Modelo teórico de la difracción de rayos X por un cristal.

número entero. A  $n$  se le llama el orden de la reflexión y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectorias de los rayos dispersados por planos adyacentes. Por tanto, para valores fijos de  $\lambda$  y  $d$  puede haber varios ángulos de incidencia  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , etc. a los cuales ocurre la difracción, correspondiendo a  $n = 1, 2, 3$ , etc. En una reflexión de primer orden ( $n = 1$ ), los rayos dispersados 1' y 2' de la figura II.25. deberían diferir en longitud de trayectoria (y en fase) por una longitud de onda, los rayos 1' y 3' por dos longitudes de onda, los rayos 1' y 4' por tres longitudes de onda y así sucesivamente a través del cristal. Los rayos dispersados por todos los átomos en todos los planos están, por tanto, en fase y se refuerzan unos a otros (interferencia constructiva) para formar un rayo difractado en la dirección mostrada. En todas las otras direcciones del espacio los rayos dispersados están fuera de fase y se anulan unos a otros (interferencia destructiva). El rayo difractado es más fuerte comparado con la suma de todos los rayos dispersados en la misma dirección, simplemente debido al reforzamiento que ocurre, pero extremadamente débil comparado con el rayo incidente ya que los átomos de un cristal dispersan únicamente una pequeña fracción de la energía incidente sobre ellos. En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el cual cooperan un gran número de átomos. Ya que los átomos están arreglados periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen relaciones de fase definidas entre ellos; esas relaciones de fase son tales que la interferencia destructiva ocurre en la mayoría de las direcciones de la dispersión, pero en pocas direcciones hay interferencia constructiva donde se forman los rayos difractados. Finalmente conviene recordar que el rayo incidente, la normal al plano reflectante y el rayo difractado son coplanares y que el ángulo entre el rayo difractado y el transmitido es siempre  $2\theta$ , al cual se le conoce como ángulo de difracción y es el que generalmente se mide experimentalmente. (27)

La distancia interplanar  $d$  (distancia entre planos adyacentes)

que aparece en la ley de Bragg viene dada, en función de los índices de Miller de los planos difractantes y de la constante de red  $a$ , para un sistema cúbico, como

$$d^2 = a^2/h^2 + k^2 + l^2 \quad (3.5)$$

Combinando esta ecuación con la ley de Bragg, se obtiene

$$\text{sen}^2 \theta / h^2 + k^2 + l^2 = \lambda^2 / 4a^2 \quad (3.6)$$

que es la ecuación (3.1). En la ecuación anterior,  $n^2$  ha sido absorbida en los índices de los planos. (Una reflexión de segundo orden (1 1 0) no puede ser distinguida de una reflexión de primer orden (2 2 0)).

A partir de los valores dados en la tabla II.7 se puede concluir que la orientación preferencial exhibida por la muestra de ITO sometida a la difracción de rayos X, es (2 2 2) como lo revela la intensidad en la distribución del difractograma. El segundo pico más intenso corresponde a una orientación preferencial (4 0 0). Estos resultados coinciden totalmente con aquellos reportados en la literatura, aún cuando en algunos casos la técnica de depósito no fue la misma. (9)

El valor de la constante de red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  proporcionado por las tarjetas de la ASTM(6-0416), es de 10.118Å. Los valores de la constante de red obtenidos en este trabajo son menores que el valor antes citado (ver tabla II.7.), esto es un indicio de que la incorporación del estaño en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  es sustitucional, es decir, el  $\text{Sn}^{4+}$  sustituye al  $\text{In}^{3+}$ . Tomando en cuenta que los iones de  $\text{Sn}^{4+}$  son más pequeños que los de  $\text{In}^{3+}$ , se esperaría una contracción de la celda unitaria del ITO respecto de la del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , y esto es justamente lo que se observa. El hecho antes citado viene a despejar un poco las dudas planteadas en una sección anterior respecto del mecanismo de incorporación del estaño en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , por lo menos para las películas de ITO estudiadas en este trabajo.

Tabla II.7 Parámetros resultantes de la difracción de rayos X en la muestra ITO(5,5)512.

$2\theta$	$\text{sen}^2\theta$	$h^2+k^2+l^2$	$\lambda^2/4a^2$	h k l	Intensidad relativa	a (Å)	d (Å)
30.5	0.0714	12	0.0059	2 2 2	2.920	9.990	2.88
35.5	0.0929	16	0.0058	4 0 0	2.536	10.113	2.53
46.0	0.1526	26	0.0058	4 3 1	1.981	10.052	1.97
55.5	0.2168	36	0.0060	6 0 0	1.658	9.925	1.65
58.5	0.2388	40	0.0059	6 2 0	1.580	9.968	1.58

Además, podría decirse que la sustitución de  $\text{In}^{3+}$  por  $\text{Sn}^{4+}$  justifica (junto con el efecto de las vacancias de oxígeno) la conductividad tipo n observada en el ITO.

La intención de haber escogido la muestra con mayor cantidad de estaño, para el análisis con rayos X, fue la de observar posibles distorsiones de la red  $\text{In}_2\text{O}_3$  a causa del exceso de estaño, lo cual no sucedió ya que no se observó ningún pico correspondiente a  $\text{SnO}_2$ . Se afirma que con el exceso de estaño se forman cúmulos de  $\text{SnO}_2$  en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$ .<sup>(13)</sup>

Finalmente podría decirse que el efecto de la contaminación con estaño se refleja en las variaciones de la constante de red.

La evaluación de las películas de ITO proporciona información acerca de las posibles y más adecuadas aplicaciones que puede dárseles a este tipo de películas. Ya sea como conductores transparentes, como películas  $n^+$  en heterouniones, como películas selectivas de radiación, etc.

Esta evaluación se hace en base a las propiedades más importantes como son las eléctricas y ópticas, representadas por la conductividad eléctrica y la transmisión óptica, respectivamente, y tomando en consideración los espesores de las películas.

Al parámetro que contiene los puntos de referencia para evaluar en su conjunto a una película se le llama figura de mérito y se le representa por  $\phi_{CT}$ . La figura de mérito es una herramienta útil para comparar el desempeño de una película a partir de su resistencia de capa  $R_s$  y su transmisión óptica  $T$ . La  $R_s$  se define como la resistencia por unidad de área y está dada por

$$R_s = 1/\sigma t \quad (4.1)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica y  $t$  es el espesor.

$T$  es la transmisión óptica y está dada por la razón de radiación  $I_o$  incidente sobre la película por un lado, a la radiación  $I$  que la abandona por el lado opuesto, así que

$$T = I/I_o = e^{-\alpha t} \quad (4.2)$$

donde, como ya se sabe,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica.

Primeramente se propuso definir una figura de mérito  $F_{CT}$  dada por<sup>(29)</sup>

$$F_{CT} = T/R_s \quad (4.3)$$

la cual puede expresarse mediante las ecuaciones (4.1) y (4.2) como

$$F_{CT} = \sigma t e^{-\alpha t} \quad (4.4)$$

De esta expresión, la figura de mérito de una película con  $\alpha$  y  $\sigma$  dados es una función del espesor y alcanza un valor máximo dado por

$$\partial F_{CT} / \partial t = (\sigma e^{\alpha t} - \sigma t \alpha e^{\alpha t}) / e^{2\alpha t} = 0$$

de donde  $t_{\text{máx}} = 1/\alpha$ . Sustituyendo  $t_{\text{máx}}$  en la ecuación (4.2) se obtiene la transmisión para  $F_{CT}$  máxima

$$T = 1/e = 0.37$$

El resultado anterior muestra que el máximo de la figura de mérito, definida por la ecuación (4.3), ocurre a un espesor tal que reduce la transmisión óptica a sólo el 37%. Tomando en cuenta las aplicaciones más importantes que se les da a estas películas, una transmisión sólo del 37% no es buena, ya que absorbe casi dos terceras partes de la luz que le llega.

Debido al argumento anterior se vió la necesidad de redefinir la figura de mérito para los conductores transparentes. La definición dada en la ecuación (4.2) da mucho peso a  $R_s$  en favor de  $F_{CT}$ , lo que resulta en una  $F_{CT}$  máxima a espesores de las películas relativamente grandes. Un mejor equilibrio entre  $T$  y  $R_s$  se logra si se define la figura de mérito como

$$\phi_{CT} = T^x / R_s \quad (4.5)$$

con  $x > 1$ . Siguiendo el proceso bosquejado para  $F_{CT}$ , el espesor de la película que maximiza a  $\phi_{CT}$  es

$$t_{\text{máx}} = 1/x \alpha$$

Para propósitos prácticos, una selección adecuada de  $x$  sería asignarle valores como 10, 20 ó 100 que conducen a valores de  $T$  de 90, 95 y 99 por ciento, respectivamente. Parece ser que  $x = 10$  es la selección más favorable, ya que simplifica los cálculos numéricos de la figura de mérito. Además pocas aplicaciones de los conductores transparentes requieren más del 90% de transmisión.

La diferencia fundamental entre  $F_{CT}$  y  $\phi_{CT}$  es que el máximo ocurre a un 90% de transmisión (para  $\phi_{CT}$ ) y no al 37% (para  $F_{CT}$ ). De

manera que ahora se tiene

$$\phi_{CT} = T^{10}/R_s = \sigma t e^{-10 \alpha t} \quad (4.6)$$

$$y t_{\text{máx}} = 1/10 \alpha$$

La segunda mitad de la ecuación (4.6) es estrictamente válida sólo cuando la reflexión en la superficie de las películas puede -- despreciarse, si no es así, la ecuación (4.2) tiene que sustituirse por

$$T = (1-R)^2 (e^{\alpha t} - R^2 e^{-\alpha t})^{-1} \quad (4.7)$$

donde R es la reflectividad. Con la ecuación (4.7) se obtiene -- para la figura de mérito

$$\phi_{CT} = \sigma t \left[ (1-R^2) (e^{\alpha t} - R^2 e^{-\alpha t})^{-1} \right]^{10} \quad (4.8)$$

la cual se convierte en la ecuación (4.6) si  $R = 0$ .

La evaluación de un conductor transparente, para aplicaciones --- prácticas, requiere que se midan sólo T y  $R_s$  y la  $\phi_{CT}$  se calcula de  $T^{10}/R_s$ . Ya que las medidas de transmisión normalmente inclu- -- yen las pérdidas por reflexión el procedimiento anterior da un valor válido para la  $\phi_{CT}$  y la ecuación (4.8) no es necesaria.

En la tabla II.8. se presentan los resultados de los cálculos - de las cantidades involucradas en la evaluación de las películas. De las gráficas de  $\phi_{CT}$  vs. t se obtuvieron los valores máximos -- del espesor, el valor del coeficiente de absorción empleado se -- escogió a una longitud de onda de 7500 Å (lejos del borde de ab- -- sorción). El valor máximo del espesor es aquél que permite mejo- -- rar el valor de  $R_s$  manteniendo fija una transmisión del 90%. Co- -- mo puede verse en la tabla II.8. la mayoría de los espesores --- máximos están por encima de los valores reales de cada película , esto permite elaborar las películas con mayor espesor lo que re- -- dunda en un mejoramiento de  $R_s$ .

Generalmente, los valores óptimos de transmisión (T) y resisten- -- cia de capa ( $R_s$ ) que una película debe reunir, si se le quiere u-

Tabla II.8 Parámetros involucrados en la evaluación de películas delgadas de ITO.

MUESTRA	$T$	$T^{10}$	$R_s (\Omega/\square)$	$\rho_{ct} * 10^{-4} \Omega^{-1}$	$t(\text{Å})$	$t_{\text{máx.}}(\text{Å})$
ITO(9,1)512	0.85	0.20	110	33.0	2300	2500
ITO(8,2)512	0.92	0.43	520	13.5	1200	2300
ITO(7,3)512	0.80	0.11	340	6.4	1400	800
ITO(6,4)512	0.83	0.16	120	13.5	2400	1100
ITO(5,5)512	0.88	0.28	510	9.4	3500	4500
ITO(8,2)612	0.90	0.35	260	20.0	1500	2000
ITO(8,2)412	0.88	0.28	560	9.2	1100	1650
ITO(8,2)312	0.92	0.43	210	41.0	900	2000
ITO(8,2)212	0.90	0.35	220	26.5	530	850
ITO(8,2)112	0.93	0.48	850	29.0	300	2000

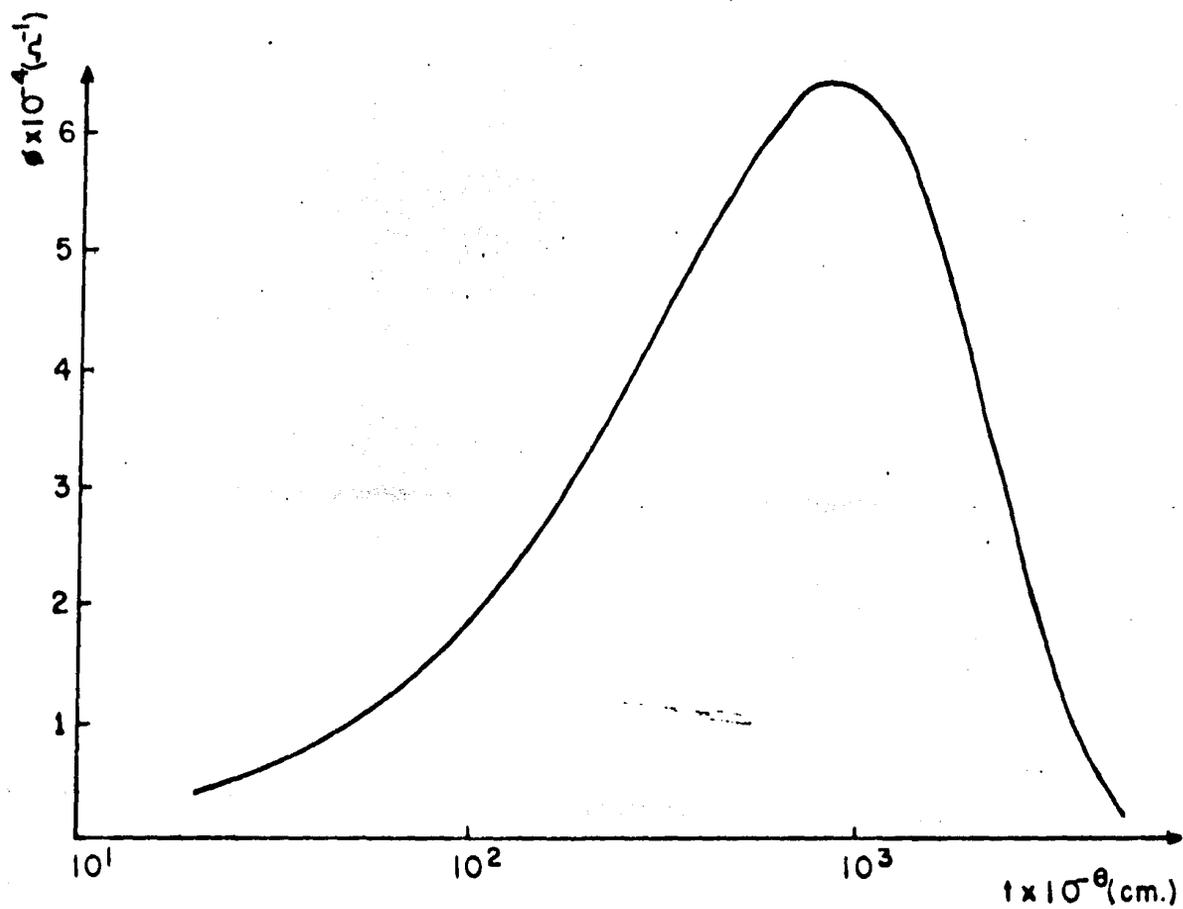


Fig.II.26.a. Figura de mérito ( $\phi$ ) en función del espesor ( $t$ ) para la muestra ITO(7,3)512.

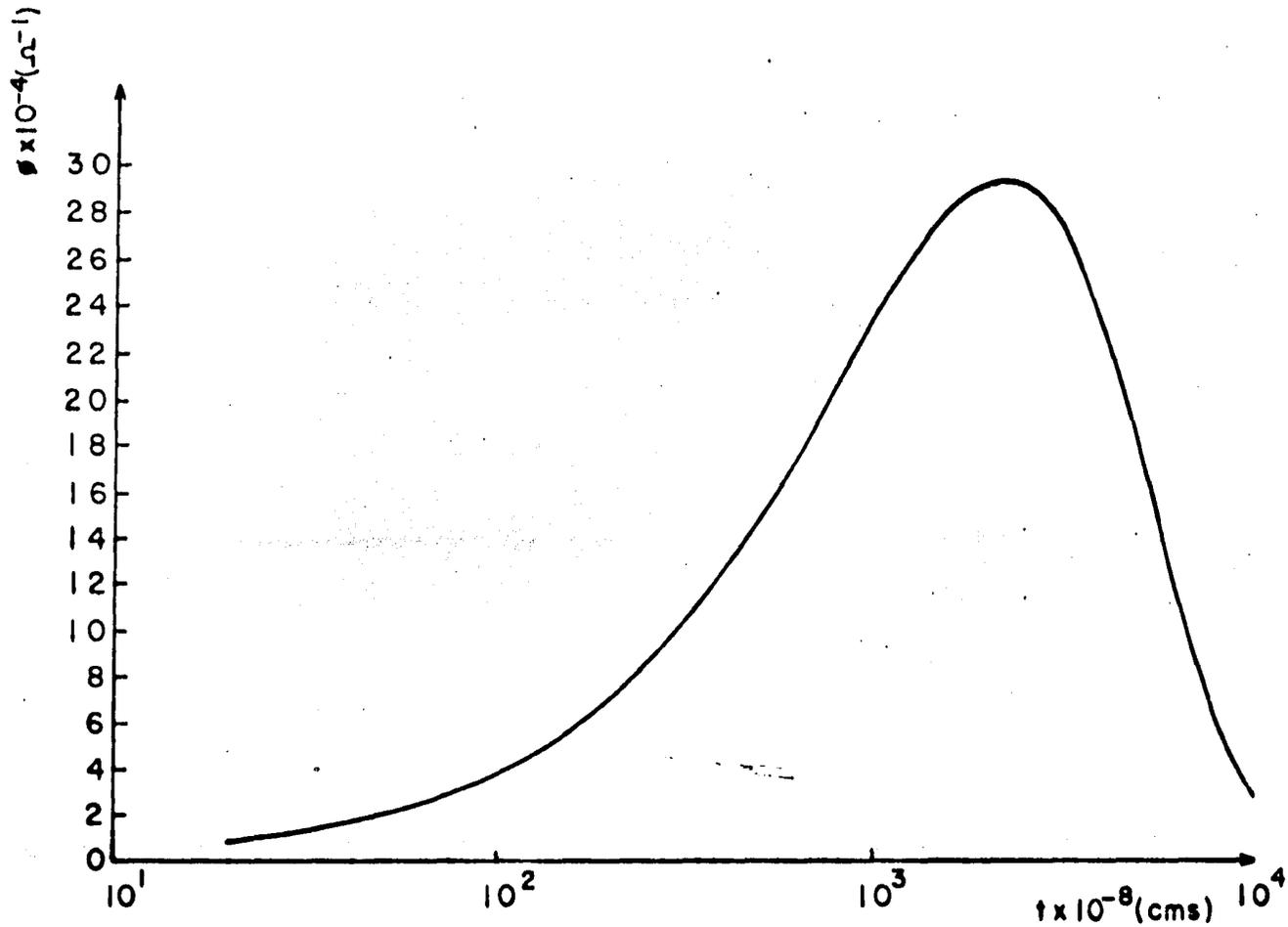


Fig.II.26.b. Figura de mérito ( $\phi$ ) en función del espesor ( $t$ ) para la muestra ITO(8,2)112.

sar como contacto conductor transparente, son de 90% y  $10^{-2}/\square$  , respectivamente. (33)

Como puede verse en la tabla II.8. , las películas de ITO elaboradas en este caso, poseen porcentajes de transmisión adecuados pero no reúnen las exigencias para la  $R_s$ , ya que los valores -- van de  $110^{-2}/\square$  y  $850^{-2}/\square$  ; sin embargo, se les puede emplear como filtros de radiación en colectores solares, en lámparas de sodio, etc. Además se les puede emplear como material  $n^+$  en heterouniones.

## CONCLUSIONES.

El objetivo principal de este trabajo fue el de caracterizar las películas delgadas de ITO, elaboradas por la técnica de Rocío Pirolítico. Así es que, toda posible conclusión deberá desprenderse de los resultados obtenidos en cada una de las partes constitutivas de la caracterización.

Primeramente, se mostró que la técnica de Rocío Pirolítico, además de sencilla y relativamente barata, fue capaz de producir películas de ITO con los requerimientos adecuados para la mayoría de las aplicaciones que generalmente se les da, (aunque en este caso las conductividades eléctricas obtenidas no fueron las óptimas para ciertas aplicaciones).

Las películas obtenidas presentan conductividades eléctricas (a temperatura ambiente) desde  $0.55 \cdot 10^2$  (ohm\*cm.) hasta  $5.33 \cdot 10^2$  (ohm\*cm.). Estas podrían mejorarse variando el porcentaje del contaminante (%Sn) entre 1 y 10 por ciento, rango en el cual, según algunos especialistas, <sup>(30)</sup> se alcanzan los valores óptimos para la conductividad eléctrica, ya que en este rango se encuentra el valor de la solubilidad del estaño en la red del óxido de indio, el cual, es posible sea un punto adecuado para alcanzar la optimización de las propiedades finales de estas películas.

Es comúnmente aceptado, en los trabajos publicados, <sup>(12)</sup> que las propiedades de las películas mejoran a medida que aumenta  $T_s$ , esto combinado con una adecuada selección de los demás parámetros de depósito. Esta podría ser otra opción para mejorar la conductividad eléctrica, aunque en este caso surgen otros inconvenientes como son el ablandamiento del sustrato y la posible contaminación de la película por éste.

Del estudio de la conductividad eléctrica como función de la temperatura, se obtiene que las gráficas de  $\ln \sigma$  vs.  $1/T$  dan rectas prácticamente horizontales, lo cual indica que las películas pueden considerarse como degeneradas.

Como resultado del efecto Hall se concluyó que la conductividad eléctrica de estas películas es tipo n ; sin embargo, los valores obtenidos aquí para las densidades de portadores libres (n) no son confiables, ya que contradicen la conclusión anterior de que las películas son degeneradas, para lo cual se requieren densidades de portadores libres por lo menos de  $10^{19} \text{ cm.}^{-3}$

Además, los valores obtenidos para las movilidades son grandes, -- considerando que estas películas son policristalinas y de grano pequeño, <sup>(9)</sup> donde es poco probable tener movilidades de la magnitud de las obtenidas mediante el efecto Hall. En base a lo anterior se efectuó el efecto termoeléctrico, el cual arrojó valores para n de  $10^{19} \text{ cm.}^{-3}$  a  $10^{20} \text{ cm.}^{-3}$  y movilidades desde  $3.6 \text{ cm}^2/\text{V*s}$  hasta  $75 \text{ cm.}^2/\text{V*s}$ , los que son más congruentes con los otros resultados.

De los espectros de transmisión se obtiene que el promedio de luz transmitida por estas películas está entre el 83% y 93%, valores que pueden considerarse como aceptables. En este caso, se observa que la transmisión de luz es menos afectada, por los parámetros importantes de depósito ( $T_s$  y %Sn), que las propiedades eléctricas.

El análisis estructural, mediante rayos X, comprobó que la estructura del ITO es similar a la del  $\text{In}_2\text{O}_3$  (cúbica centrada en el cuerpo) y cuya orientación preferencial de los planos difractantes es (2 2 2). Además, se observa una contracción de la celda unitaria lo que indica que la incorporación del Sn en la red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  es sustitucional.

Aunque las películas de ITO generalmente se usan como contactos conductores transparentes, en este caso no reunieron los requisitos necesarios para esta aplicación. Los valores de  $R_s$  obtenidos son relativamente grandes y no propios para un contacto conductor transparente; sin embargo, estas películas se pueden emplear en otros aspectos de la tecnología de la conversión de energía solar, donde no sea determinante la conductividad eléctrica. Por ejemplo como material  $n^+$  en heterouniones que actúan como celdas solares.

y como películas selectoras de radiación en colectores solares y otros dispositivos.

Generalmente este tipo de películas se someten a un tratamiento térmico (en una atmósfera adecuada) posterior al depósito con el fin de mejorar sus propiedades. En algunos casos se logran mejoras considerables.<sup>(31)</sup> A pesar de que las películas de ITO de este trabajo no se sometieron a tratamiento térmico alguno, puede considerarse que, en términos generales, sus características son aceptables.

La tecnología de películas delgadas es difícil y a menudo se le considera como un arte. Desafortunadamente no se han entendido todos los detalles de la física y la química de los procesos de crecimiento y depósito, lo que dificulta la completa caracterización de sus propiedades. Particularmente la técnica de Rocío Pirolítico presenta problemas de reproducibilidad de las condiciones de depósito debido a la gran cantidad de parámetros involucrados. Es evidente que las propiedades importantes de las películas se ven fuertemente afectadas por las condiciones de depósito, por lo que es esencial controlarlas y que sea posible reproducirlas.

Indiscutiblemente las películas en este trabajo descritas no poseen las propiedades óptimas que se pueden lograr por la técnica de Rocío Pirolítico, ya que hace falta un estudio más completo (que está más allá de los alcances de este trabajo) que comprenda la variación de algunos otros parámetros (únicamente se varió  $T_s$  y el %Sn) tales como : flujos de gas y solución, tipo de solventes, tipo de atmósferas, mayores rangos de  $T_s$ , tiempo de rocío, selección de sustratos, geometría del aparato, etc. etc.

Dicho estudio daría seguramente una imagen más fidedigna del proceso de depósito y de las propiedades del material. El presente trabajo es limitado y sólo constituye una aproximación.

Seguramente, este trabajo no constituye una aportación novedosa y significativa al conocimiento que del tema se tiene; sin embar-

go, sí puede considerarse como un aprendizaje (para el autor) acerca de una técnica de fabricación y caracterización de este tipo de materiales. Asimismo permite una iniciación y habituación a un método de investigación, lo que puede servir de base para iniciar un trabajo más completo y original.

## LIBROS Y ARTICULOS CONSULTADOS,

- 1.- F.J. Hyde.Semiconductores,Urmo.7(1971),
- 2.- Z.M. Jarzebski.Oxide Semiconductors,Pergamon Press Oxford New York. 1-6(1973),
- 3.- J.L. Vossen,ed: Physics of Thin Films,Vol. 9,Edit. por G. Hass.Academic Press.New York.1-77(1977).
- 4.- J.C. Manifacier,J.P. Fillard.Thin Solid Films. 77,67(1981)
- 5.- A.L. Dawar,J.C. Joshi.Journal of Materials Science. 19, 1-23(1984),
- 6.- Z.M. Jarzebski.Phys. Stat. Sol. (a),71,13-41(1982).
- 7.- N.R. Runyan.Semiconductor Measurement and Instrumentation, McGraw Hill,New York,65-104(1975).
- 8.- T.L. Martin,W.F. Leonard.Electron and Crystals.Brooks Cole Publishing Company.437-444(1970),
- 9.- K.L. Chopra et. al.Physics of Thin Films.Vol. 12.Academic Press.168-174(1982).
- 10.- G. Franck et. al. Phys. Stat Sol. (a).52,231(1979).
- 11.- J.C.C. Fan,J.B. Goodenough. Journal of Applied Physics. 48,3524(1977).
- 12.- J.C.C. Fan,C. Bachner.J. Electrochem. Soc.122,1719(1975)
- 13.- H. Kostlin et. al.Phys. Stat. Sol. (a).29,87(1975).
- 14.- O.P. Agnihotri et. al.J. Phys.(D). 11,643(1978).
- 15.- V. Bruk. Producción de Dispositivos Semiconductores.MIR Moscú,22(1971).
- 16.- A.F. Ioffe. Physics of Semiconductors,Academic Press(1960)
- 17.- A.Ortiz. Estudio y Caracterización de Películas Delgadas de CdS. Tesis de maestría en ciencias.64 (1977).
- 18.- R.M. Rose et. al.Propiedades Electrónicas.LIMUSA,119(1978).
- 19.- K. Ishiguro et. al. Journal of the Physical Society of Japan,13,296(1958).
- 20.- R. Bube.Electrons in Solids.Academic Press.137(1981)
- 21.- H. Hoffman,Applied Physics.16,381(1978).
- 22.- K.V. Shalíмова,Física de los Semiconductores.MIR,Moscú. 264(1975).

- 23.- D.B. Fraser and H.D. Cook. J, Electrochem. Soc, 119,1368 (1972).
- 24.- P. Nath et. al. Thin Solid Films,72,463(1980).
- 25.- P. Nath and R.F. Bunshah.Thin Solid Films,69,63(1980).
- 26.- W.C. Moffatt,Estructura,LIMUSA,223(1979).
- 27.- B.D. Cullity.Elements of X-ray Diffraction.Addison Wesley 79-103,(1956).
- 28.- J.P. McKelvey.Física del Estado Sólido y Semiconductores. LIMUSA. 27(1976).
- 29.- G. Haacke.Journal of Applied Physics.47,4086(1976).
- 30.- M Mizuhashi.Thin Solid Films.70,91(1980).
- 31.- J.M. Pankratz.J. Electron Mater.1,182(1972).
- 32.- B.M. Yavorski et, al, Manual de Física.MIR,Moscú.415(1972).
- 33.- V.K. Jain and A.P. Kulshreshtha. Solar Energy Materials. 4,151(1981).