

24.30



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE  
MEXICO

"CONTACTOS CONDUCTORES TRANSPARENTES DE  $ZnO$   
ENVENENADOS CON INDIO, DEPOSITADOS POR  
ROCIO PIROLITICO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL  
TITULO DE FISICO  
PRESENTA  
FELIPE LOPEZ ARAUJO

MEXICO, D. F. NOVIEMBRE DE 1987



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.

# I N D I C E

INTRODUCCION	i
CAPITULO I	
GENERALIDADES	
I.1.- Sólidos Cristalinos y Amorfos	1
I.2.- Clasificación de Sólidos Cristalinos	2
I.3.- Defectos en Sólidos Cristalinos	4
I.4.- Distinción entre Metales, Aislantes y Semiconductores Intrínsecos	5
I.5.- Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos	8
I.6.- Movimiento de los Electrones en un Cristal Perfecto	10
I.7.- Propiedades de Películas Delgadas de Oxido de Zinc	13
CAPITULO II	
PRODUCCION DE PELICULAS	
II.1.- Métodos para Producir Películas	
II.1.1.- Evaporación al Vacío	15
II.1.2.- Pulverización	16
II.1.3.- C.V.D. (Depósito Químico del Vapor)	16
II.1.4.- Inmersión	16

II.1.5.- Rocío Pirolítico	17
II.2.- El Sistema Atomizador para Rocío Pirolítico	18
II.3.- Preparación de Muestras y los Parámetros más Relevantes	18
CAPITULO III	
CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DE ZnO:In	
III.1.- Estructura	22
III.2.- Propiedades Opticas	
III.2.1.- Transmisión Optica	34
III.2.2.- Espesor de las Películas	39
III.2.3.- Absorsión	40
III.3.- Propiedades Eléctricas	
III.3.1.- Conductividad Eléctrica	47
III.3.2.- Conductividad vs Parámetros de Depósito	55
III.4.- Figura de Mérito	58
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS	66

## INTRODUCCION

Desde el punto de vista de la teoría electromagnética, no es posible que un material altamente transparente en la región visible, tenga a la vez gran conductividad eléctrica, ya que los portadores de carga eléctrica se encuentran fuertemente ligados a los núcleos atómicos, de ahí que cuando cierta radiación comprendida en el espectro visible incida sobre el material, parte de su energía se disipa en inducir a los electrones a vibrar alrededor de sus posiciones de equilibrio con la misma frecuencia, emitiendo estos, a su vez, en todas direcciones, radiación de la misma frecuencia por lo que el material se ve transparente; es por el mismo hecho de que los electrones estén fuertemente ligados a los núcleos, que la conductividad eléctrica del material es pequeña.

Se puede lograr también transparencia parcial y una moderadamente buena conductividad eléctrica, en una variedad de películas metálicas delgadas, pero alta conductividad junto con alta transparencia, no es posible.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, un sólido cristalino posee bandas de energía en las cuales se encuentran los electrones y huecos, separadas por bandas de energías prohibidas en las cuales los electrones y huecos propios del cristal, no pueden existir. De esta teoría, surge de modo natural, la posibilidad de diferenciar los sólidos cristalinos en dieléctricos, conductores y semiconductores; más aun, la teoría contempla la posibilidad de obtener películas, con alta transparencia y gran conductividad eléctrica, en una variedad de los materiales semiconductores transparentes: algunos óxidos metálicos. La forma de lograrlo, es creando degeneración de electrones en aquellos óxidos con la última banda de energías prohibidas grande (mayor de 3eV) introduciendo impurezas apropiadas y/o provocando un desbalance estequiométrico controlado.

Esas condiciones se obtienen en forma conveniente, en los óxidos de cadmio, estaño, indio y zinc, en forma de películas delgadas, preparadas por diversas técnicas de depósito.

Entre los óxidos, los más estudiados como contactos conductores transparentes,

son sin duda, el óxido de Indio-Estaño (ITO) y el óxido de Estaño-Fluor (FTO) de los cuales, existen múltiples referencias en lo que respecta a su estructura, propiedades, así como de sus aplicaciones (1), (2).

Recientemente, se han obtenido películas de óxido de zinc ( $ZnO$ ) con transmisión óptica entre el 80% y el 90% en la región visible del espectro y con resistencia de capa entre 10 y 20  $\Omega/\square$ , empleando diversas técnicas de depósito, tales como pulverización, evaporación reactiva, rocío pirolítico y depósito químico en fase de vapor entre otras (3), (4).

Los espectaculares resultados obtenidos, han estimulado nuevas investigaciones sobre el  $ZnO$  y ya es previsible que este material rivalice con los otros conductores transparentes arriba mencionados.

El  $ZnO$  puro es un semiconductor tipo n, con ancho de banda prohibida de 3.3 eV a temperatura ambiente; su conductividad eléctrica, se debe principalmente al desbalance estequiométrico producido por la deficiencia de oxígeno (5).

Como cabe esperar de un compuesto II-VI, tal como el  $ZnO$ , muchas de sus propiedades se encuentran un tanto entre los halogenuros alcalinos, (con enlace iónico) y los semiconductores del grupo IV (con enlaces covalentes); ver figura 1. Esa es la razón implícita de las numerosas investigaciones sobre este material y su destacada importancia tecnológica (6).

Dentro de este contexto es que se encuentra la justificación del presente trabajo de tesis, el cual consiste en describir detalladamente el método de rocío pirolítico, mediante el cual se depositaron contactos conductores transparentes de  $ZnO$  con impurezas de In y se miden algunas de las características más importantes de dichas películas, en lo concerniente a su estructura y propiedades ópticas y eléctricas (transmisión, espesor, borde de absorción y resistividad).

Finalmente, se discuten estos resultados a la luz de sencillos modelos teóricos y se determinan las posibles aplicaciones que se les puede encontrar a esas películas.

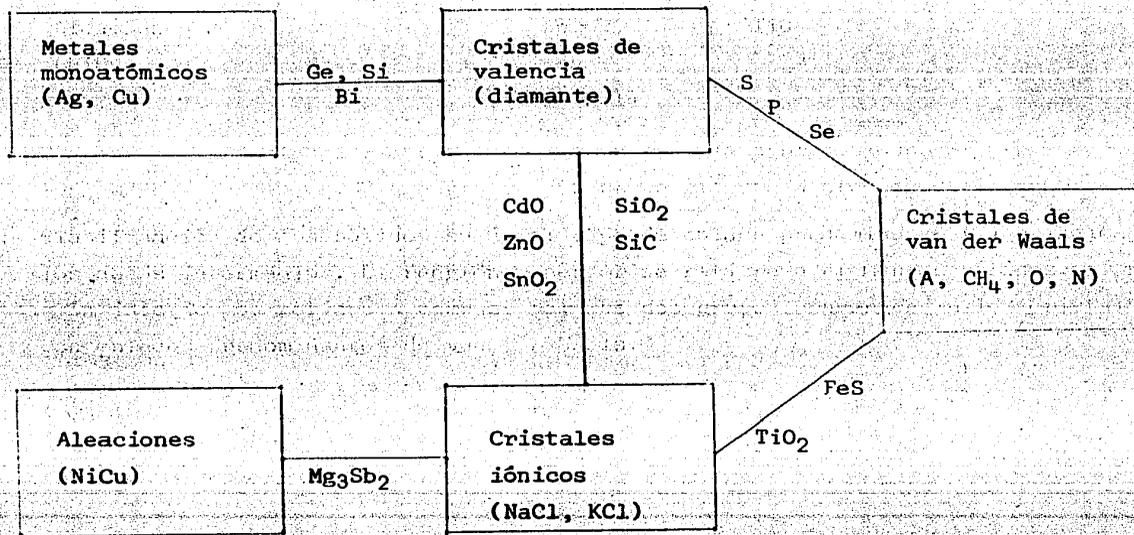


Fig 1.- Clasificación de los sólidos según el tipo de enlace predominante (7) e indicando los casos intermedios. El renglón superior se refiere a elementos sólidos, el renglón inferior se refiere a compuestos; los dos grupos convergen en los cristales con enlaces predominantes de van der Waals.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

#### I.1.- SOLIDOS CRISTALINOS Y SOLIDOS AMORFOS

Los elementos y sus compuestos químicos, normalmente ocurren en tres estados de agregación: el estado sólido, el líquido y el gaseoso. En los sólidos y líquidos, la distancia entre átomos vecinos es del orden de unos 2 - 6 Angstroms, mientras que en un gas a presión y temperatura normales, las moléculas que lo constituyen, están separadas por una distancia promedio de aproximadamente 30 Angstroms.

Para la mayoría de los sólidos, el estado cristalino es el natural puesto que la energía de un arreglo atómico ordenado, es menor que la energía de una estructura irregular de átomos. No obstante se forman materiales amorfos cuando los átomos, no están en posibilidad de acomodarse apropiadamente por sí mismos, porque se inhibe su movilidad.

En los sólidos cristalinos los átomos están arreglados de una manera regular, formando una estructura tridimensional, la cual puede obtenerse mediante una repetición de cierto patrón unitario. Cuando la periodicidad del patrón se extiende a través de una porción del material, se habla de un monocristal o grano. En los materiales policristalinos la periodicidad de la estructura se interrumpe en las llamadas fronteras de grano; el tamaño de los granos en los cuales la estructura es periódica, puede variar desde algunos Angstroms hasta dimensiones macroscópicas.

Cuando el tamaño de los granos o monocristales se hace comparable al tamaño del patrón unitario, ya no se puede seguir hablando de cristales, puesto que la característica esencial de éstos es la periodicidad de la estructura; en tal caso se habla de un sólido amorfo.

Aunque usualmente se considera un cristal como un arreglo de átomos, en el cual cada uno ocupa una posición fija respecto a los otros, en realidad en cualquier cristal los átomos tienen un movimiento vibracional alrededor de su posición de equilibrio, manteniéndose empero la regularidad tridimensional en dicho cristal.

## I.2.- CLASIFICACION DE SOLIDOS CRISTALINOS

Las fuerzas que actúan entre los átomos de los sólidos cristalinos son de naturaleza electrostática; están determinadas esencialmente por la manera en la que los electrones exteriores de los átomos integrantes están distribuidos en el espacio. Las propiedades físicas de los sólidos están determinadas en gran medida por la distribución de estos electrones; por ello es posible sobre una base empírica, dividir los sólidos en diferentes grupos correspondientes a los diferentes tipos de distribución electrónica, los principales tipos de amarres en sólidos son: molecular, iónico, covalente y metálico.

Los sólidos moleculares están formados por moléculas tan estables que mantienen mucha de su individualidad cuando son colocadas juntas; los electrones en cada molécula se encuentran apareados, de modo que los átomos de moléculas diferentes no pueden formar enlaces entre sí. La fuerza de enlace es la débil atracción de van der Waals, que es una interacción entre dipolos eléctricos fluctuantes, debido al comportamiento mecánico-cuántico fluctuante de los electrones en cada molécula. La débil atracción resultante (las energías de enlace son del orden de  $10^{-2}$  eV y la fuerza varía con el inverso de la séptima potencia de la separación entre moléculas) determina que la solidificación se lleve a cabo a muy bajas temperaturas, que los sólidos de este tipo sean fáciles de comprimir y deformar además la carencia de electrones libres los hace malos conductores del calor y electricidad. Muchos compuestos orgánicos, gases inertes y gases ordinarios como O, N y H, forman sólidos moleculares en el estado sólido.

Sólidos iónicos (NaCl, KCl, CsCl, etc.) consisten en un arreglo regular tridimensional de iones positivos y negativos alternados. Un átomo neutro del tipo A el cual tiene solo un electrón en su última capa, para quedarse con

la última capa llena, lo cede a un átomo neutro del tipo B, al cual le falta un electrón para cerrar la última capa, formandose los iones  $A^+$  y  $B^-$  que forman el sólido iónico  $A^+B^-$ , cada ión con su última capa cerrada.

Los iones están arreglados como esferas en un empaquetamiento compacto, la simetría real del cristal depende del arreglo que minimice la energía y esto a su vez, depende del tamaño relativo de los iones  $A^+$  y  $B^-$ . Las fuerzas de interacción coulombiana (de largo alcance) y la carencia de electrones libres determinan que este tipo de sólidos tenga altos puntos de fusión, sean por lo general duros y malos conductores de calor y electricidad. Las vibraciones reticulares y electrónicas se excitan respectivamente con energías que corresponden al infrarrojo lejano y al ultravioleta, de modo que los cristales iónicos son transparentes a radiación en la región visible.

Sólidos covalentes (Diamante, Si, Ge, SiC, etc.) son aquellos cuyos átomos vecinos comparten sus electrones de valencia para formar fuertes enlaces covalentes. Los enlaces son direccionales y determinan el arreglo geométrico de los átomos en la estructura del cristal. La rigidez de su estructura electrónica hace que estos sólidos sean duros, difíciles de deformar y ocasiona sus altos puntos de fusión. Como no tienen electrones libres estos sólidos son malos conductores de calor y electricidad, en su mayoría estos sólidos absorben en el visible siendo por lo tanto opacos.

Sólidos metálicos (K, Na, Au, Ag, Cu, etc.) son sólidos formados por átomos que tienen electrones debilmente ligados en sus últimas capas, esos electrones pueden liberarse fácilmente de los átomos individuales por la energía disponible al formarse el enlace, cada electrón puede moverse por todo el cristal, en el potencial producido por los iones positivos y los demás electrones. Los electrones son compartidos por todos los átomos y se encuentran libres para viajar dentro del cristal de átomo en átomo en los que existen muchos estados desocupados, en ese sentido se comportan como un "gas" de electrones. Los sólidos metálicos son obviamente buenos conductores del calor y la electricidad, son opacos debido a que fácilmente absorben radiación en la región visible del espectro.

Entre estos tipos de sólidos existen muchos casos intermedios como es el de los semiconductores tales como el Ge y Si que están entre los cristales de valencia y los metales. Sus enlaces son esencialmente covalentes y en cero absoluto son aislantes como el diamante; pero los electrones que forman los enlaces están mucho menos fuertemente unidos que en el diamante, así que ya a temperatura ambiente estos elementos exhiben una cierta conductividad eléctrica que se incrementa con la temperatura.

Una clasificación de los sólidos debida a Seitz (7), que incluye los casos intermedios, está representada en la fig 1.

### I.3.- DEFECTOS EN SOLIDOS CRISTALINOS

Teóricamente un cristal ideal tiene una red espacial perfectamente ordenada, con todas sus posiciones intersticiales vacías, todos los lugares normales de la red ocupados por átomos o iones apropiados y todos los electrones de valencia de sus átomos colocados en la banda de valencia, llenándola completamente. Dicho cristal, que tiene la energía interna mínima, solo puede existir en el cero absoluto de temperatura. Pero los cristales reales que existen en la naturaleza, nunca pueden alcanzar ese estado ni a tal temperatura, pues siempre contienen algunas imperfecciones estructurales.

Los defectos de la red cristalina pueden tener su origen en las condiciones de equilibrio termodinámico, o formarse durante el crecimiento del cristal o por tratamiento térmico y/o mecánico durante esa etapa, o por acción de diversas radiaciones.

De acuerdo con la termodinámica, el equilibrio de un sólido sometido a baja presión, se alcanza cuando la energía libre de Helmholtz  $F = E - TS$  es mínima; pero debido a la competencia entre la energía interna  $E$  y la entropía  $S$ , el mínimo no se alcanza en el cero absoluto de temperatura; la configuración más estable se alcanza cuando en la red cristalina existe una cierta cantidad de desorden (defectos) y se obtiene para una temperatura por arriba del cero absoluto. Los defectos formados durante el crecimiento del cristal, deben su origen a condiciones no ideales prevalecientes en esa etapa.

Los defectos de la red cristalina se pueden clasificar en dos grandes grupos: defectos puntuales y defectos de gran tamaño; entre los primeros se encuentran los defectos atómicos, los electrónicos, polarónicos, excitónicos y fonónicos; entre los segundos se encuentran las dislocaciones, las fronteras de grano y los defectos de apilamiento (8). La fig 2 muestra esta clasificación.

Ya que los defectos atómicos, los electrónicos, así como las dislocaciones y fronteras de grano son los más relevantes en cuanto a las propiedades semiconductoras de los óxidos (5), solo estos consideraremos.

Los defectos atómicos ocurren cuando un átomo o ión no se encuentra en la posición que le corresponde en la red cristalina (vacancia) u ocupa una posición que debiera ser ocupada por otro tipo de átomo o ión (antiestructural), o bien ocupa un lugar que normalmente debería estar vacío en la red cristalina (intersticial); los defectos atómicos pueden ser nativos o extraños, dependiendo de que pertenezcan o no al mismo cristal. Además pueden ser neutros o ionizados.

Los defectos electrónicos (electrones quasi-libres, huecos quasi-libres) se forman por la ionización de un defecto atómico neutro; también pueden formarse por la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

#### I.4. - DISTINCIÓN ENTRE METALES, AISLANTES Y SEMICONDUCTORES INTRINSECOS

Aunque una distinción apropiada entre estos tres grupos de materiales, solo es posible considerando los resultados de la ecuación de Schroedinger, para una partícula que se mueva en un potencial tridimensional periódico, resulta instructivo el caso de un potencial unidimensional pues con simplicidad; se puede indicar como la teoría de bandas del sólido conduce naturalmente a la posibilidad de establecer dicha distinción.

Considerese una banda de energías particular, la que se supone parcialmente llena con  $N$  electrones hasta un cierto estado  $k$ , como indica la fig 3.

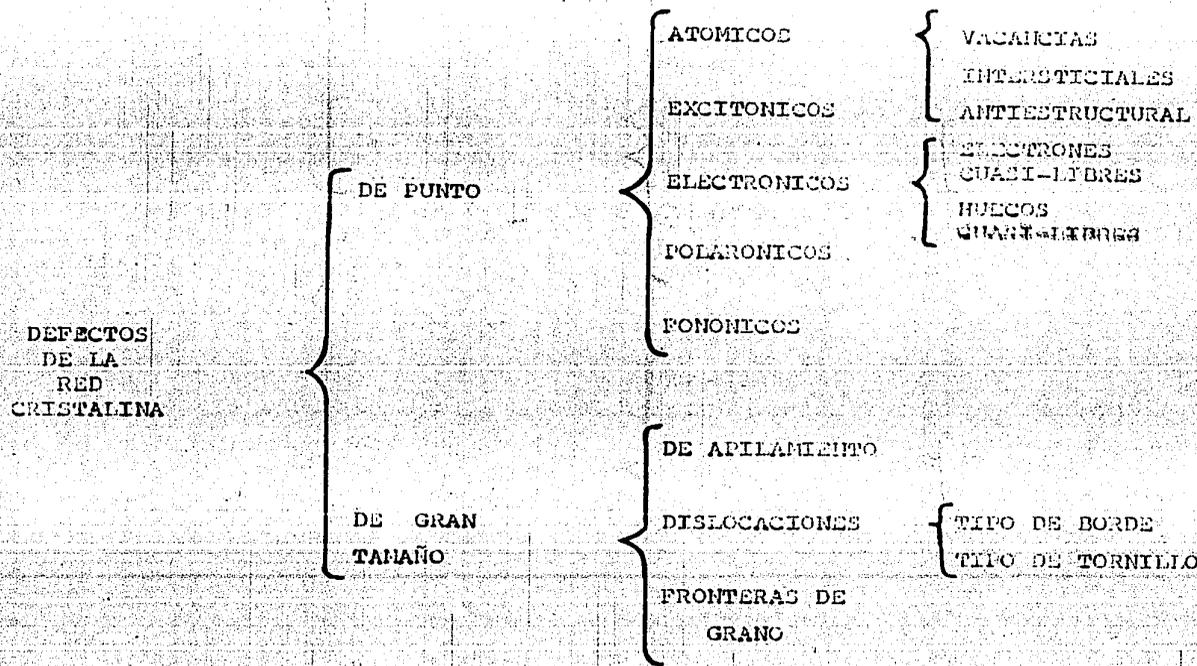
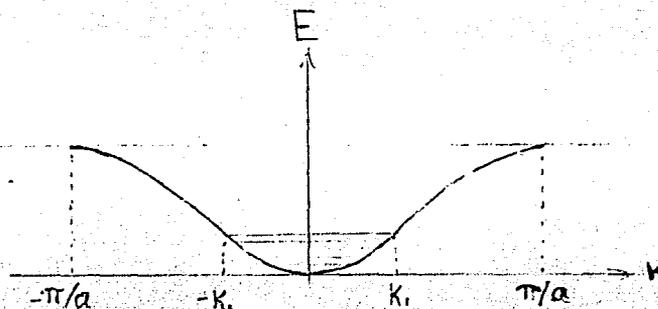


Fig. 2.- CLASIFICACION DE DEFECTOS EN LA RED CRISTALINA (7)

¿ A cuantos electrones "libres" equivalen los N electrones de esta banda?, libres en el sentido de que se movieran por el cristal, al aplicar un campo eléctrico F.

Fig 3.- Una banda parcialmente llena con N electrones hasta el estado  $k$ , y a  $T = 0^\circ\text{K}$ .



Presumiblemente una vez conocida la respuesta, estaremos en condiciones de esbozar conclusiones acerca de la conductividad eléctrica asociada con esta banda.

Se puede demostrar que el número de electrones "libres" o efectivos  $N^*$  para un cristal unidimensional, según A. J. Dekker (ver bibliografía), está dado por:

$$N^* = (2Lm/\pi\hbar^2)(dE/dk)_{k=k_1} \quad (1)$$

Donde L es la longitud de la red unidimensional, m es la masa del electrón libre, E es la energía del electrón en el estado k. De este resultado se obtienen las siguientes conclusiones:

- i).- El número efectivo de electrones libres  $N^*$  en una banda completamente llena es nulo, porque  $dE/dk$  se anula en lo alto de la banda.
- ii).- El número efectivo de electrones libres  $N^*$  alcanza un máximo para la banda que está llena hasta el punto de inflexión de la curva  $E(k)$ , porque ahí  $dE/dk$  es un máximo.

De la discusión anterior se sigue que un sólido que tiene un cierto número de bandas de energías completamente llenas y las restantes completamente vacías, es un aislante. Ver fig 4(a).

Por otra parte un sólido que contiene una banda de energías parcialmente llena, tiene un carácter metálico. Ver fig 4(c).

Pero la situación bosquejada en la fig 4(a) solo puede ocurrir a  $T=0^{\circ}\text{K}$ .

A temperaturas diferentes de cero, algunos electrones de la última banda llena (banda de valencia), se excitarán térmicamente a la siguiente banda vacía (banda de conducción) y será posible entonces la conducción eléctrica en el material.

Si la brecha que separa a la banda de valencia de la banda de conducción, llamada brecha o banda de energías prohibidas, es del orden de varios eV, no obstante el sólido continuará siendo un aislante para todos los propósitos prácticos (como el diamante con anchura de banda prohibida de 7 eV).

Para una anchura de banda prohibida pequeña, alrededor de 1 eV, el número de electrones excitados térmicamente puede tornarse apreciable, hablandose en estos casos de un semiconductor intrínseco (como Ge y Si); fig 4(b).

Es evidente que la distinción entre aislantes y semiconductores intrínsecos es solo cuantitativa; de hecho todos los semiconductores intrínsecos serían aislantes a  $T=0^{\circ}\text{K}$ .

Debe aclararse aquí que la conductividad de los semiconductores en general aumenta al aumentar la temperatura; mientras que la conductividad de los metales decrece al aumentar la temperatura.

Por otro lado, el modelo tridimensional permite la posibilidad del traslape de las bandas de energía, ver fig 4(d), por lo que cierta clase de sólidos que en el modelo unidimensional deberían ser aislantes, resultan ser metales; los metales divalentes Zn, Cd, etc. son ejemplos de tal caso.

#### 1.5.- SEMICONDUCTORES INTRINSECOS Y EXTRINSECOS

El número de portadores de carga  $n$  por unidad de volumen en los semiconductores en general, es mucho más pequeño que el número de átomos por unidad

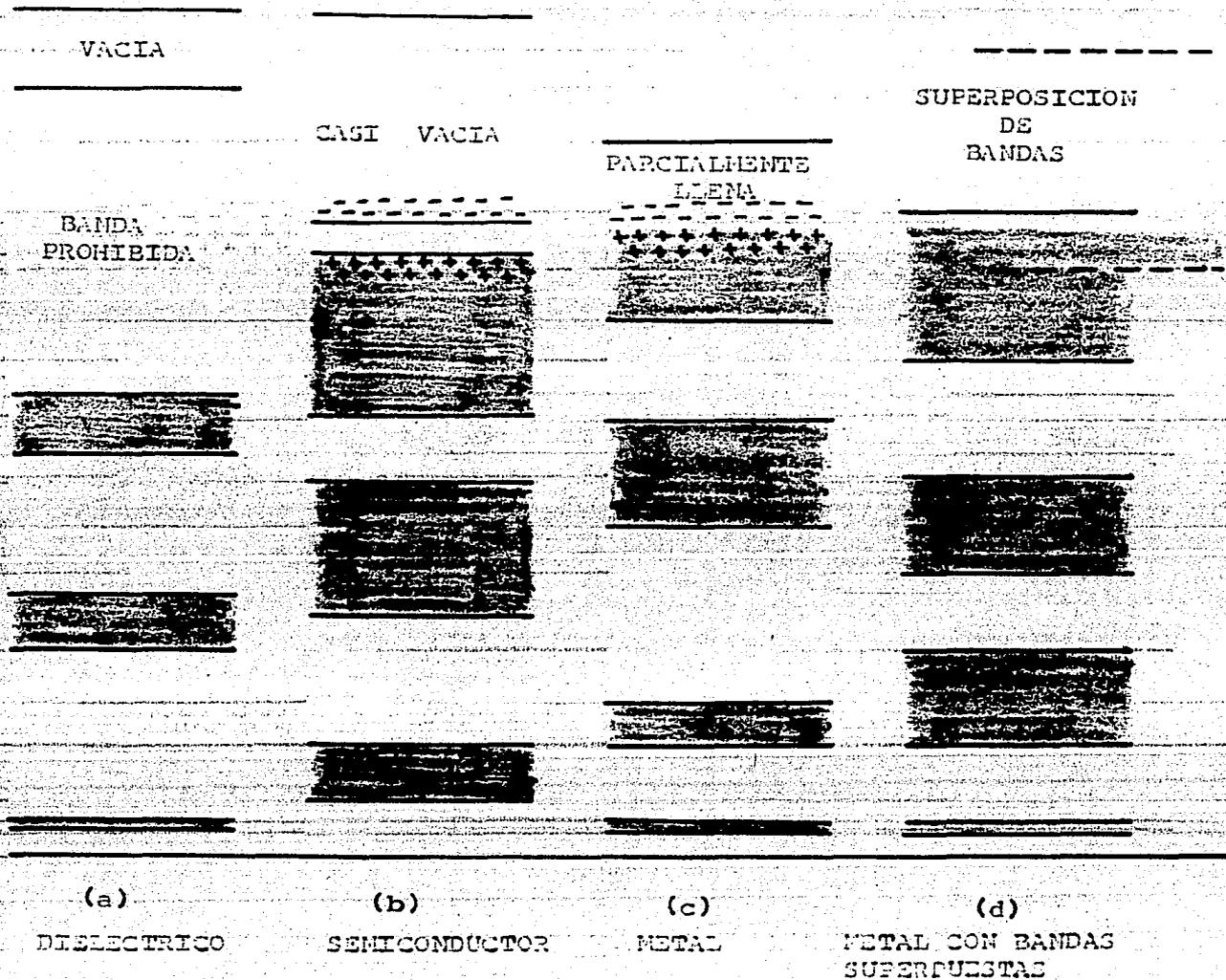


Figura 4.- Diagrama de bandas de energía de (a) un aislante, (b) un semiconductor, (c) un metal y (d) un metal con bandas superpuestas.

----- = electrones  
 ++++++ = huecos

de volúmen; esta situación, en particular, se encuentra en los sólidos cu ya anchura de banda prohibida es pequeña, alrededor de 1 eV, a temperatura cero °K tales sólidos son aislantes y conforme aumenta la temperatura se eleva la densidad de electrones libres y huecos; en este caso la densidad de huecos es igual a la densidad de electrones libres y se habla de - un semiconductor intrínseco.

Las propiedades semiconductoras pueden también presentarse en materiales que en estado puro serían buenos aislantes, agregando impurezas que pueden donar electrones libres a la banda de conducción (impurezas donadoras) o generar huecos libres en la banda de valencia (impurezas aceptoras); en esos casos se habla de semiconductores extrínsecos o de impurezas. En un semiconductor puede sobreponerse la conductividad extrínseca a sus propiedades intrínsecas (9).

En un semiconductor extrínseco las impurezas son de dos tipos; o bien por átomos extraños introducidos en el semiconductor o por desequilibrio este quiométrico de sus constituyentes. Debido a las impurezas, a cero absoluto el semiconductor puede contener una cierta concentración de niveles electrónicos ocupados, que están en la banda normalmente prohibida; estos electrones se localizan en la vecindad de las impurezas y por lo mismo, no contribuyen a la conductividad a menos que sean excitados a la banda de conducción, a estos niveles se les llama "donadores", (producidos por impurezas donadoras). Similarmente un semiconductor extrínseco puede contener - una cierta densidad de huecos que a cero absoluto están atrapados en niveles que caen en la banda prohibida. Tales niveles se llaman "aceptores" porque pueden ser ocupados por electrones excitados desde la banda de balencia; estos electrones excitados dejan un hueco en dicha banda, tornan- dose la conducción posible en ese material; ver fig 5.

En el primer caso se habla de conductores tipo n y conductividad tipo n; en el segundo caso de semiconductores tipo p y conductividad tipo p.

#### I.6.- MOVIMIENTO DE LOS ELECTRONES EN UN CRISTAL PERFECTO

En la teoría cuántica una partícula está representada por un paquete de -

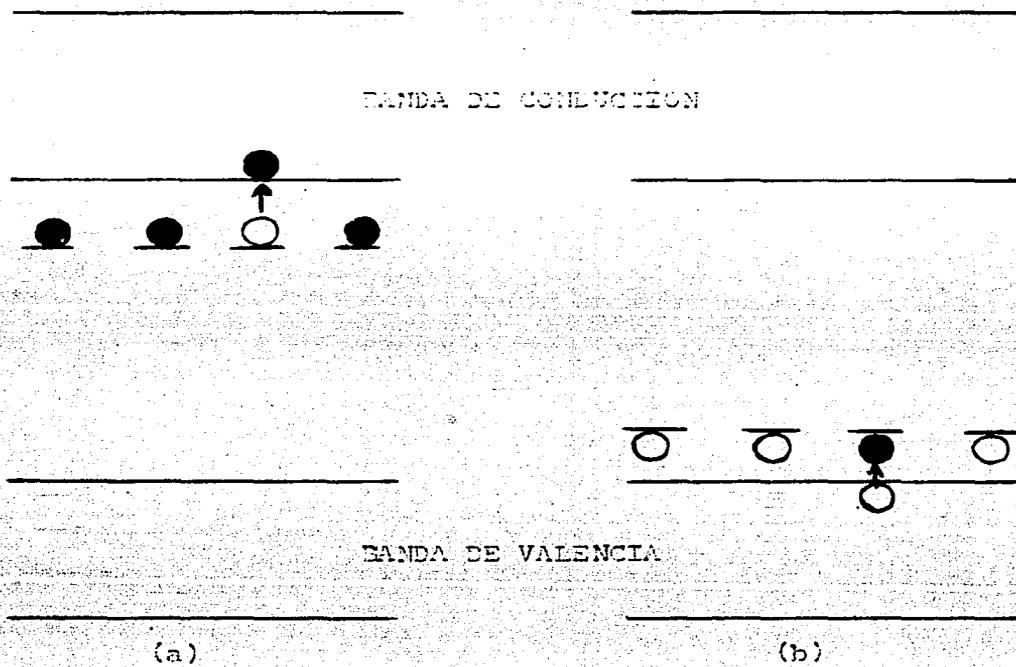


Figura 5.- En (a) se indican los niveles donadores; uno de los donadores se ioniza, dando lugar a un electrón libre en la banda de conducción.

En (b) se indican los niveles aceptores; uno de ellos se ioniza (es decir es ocupado por un electrón de la banda de valencia), dando lugar a un hueco libre en dicha banda.

- HUECO
- ELECTRON

ondas y su velocidad es igual a la velocidad de dicho paquete de ondas:

$$v = dw/dk \quad (2)$$

donde  $w$  es la frecuencia angular de las ondas de de Broglie, que se relaciona con la energía de la partícula por:

$$E = \hbar w \quad (3)$$

entonces  $v$  se puede expresar en términos de  $E$  como:

$$v = (1/\hbar)(dE/dk) \quad (4)$$

Para electrones libres  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ ; es decir, la gráfica  $E(k)$  es una parábola. En la teoría de bandas del sólido, en general,  $E$  no es proporcional a  $k^2$ .

En el modelo de Kronig-Penney  $E$  se relaciona con  $k$  como indica la fig 6(a)

en los puntos extremos de la banda,  $v = 0$  porque ahí  $dE/dk = 0$ . El valor absoluto de  $v$  alcanza un máximo en  $k = k_0$ , que corresponde al punto de inflexión de la curva  $E$  vs  $k$ , luego la velocidad empieza a decrecer para valores más grandes de  $E$ ; ver fig 6(b), lo que es totalmente diferente del comportamiento de los electrones libres.

Al aplicar un campo eléctrico  $F$  al cristal y suponiendo que la zona de Brillouin considerada solo contiene un electrón para no considerar el principio de exclusión, si el electrón está en el estado  $k$ , al cabo del tiempo  $dt$  de aplicado el campo, el electrón gana una energía  $dE$  que está dada por:

$$dE = eFvdt = (eF/\hbar)(dE/dk)dt \quad (5)$$

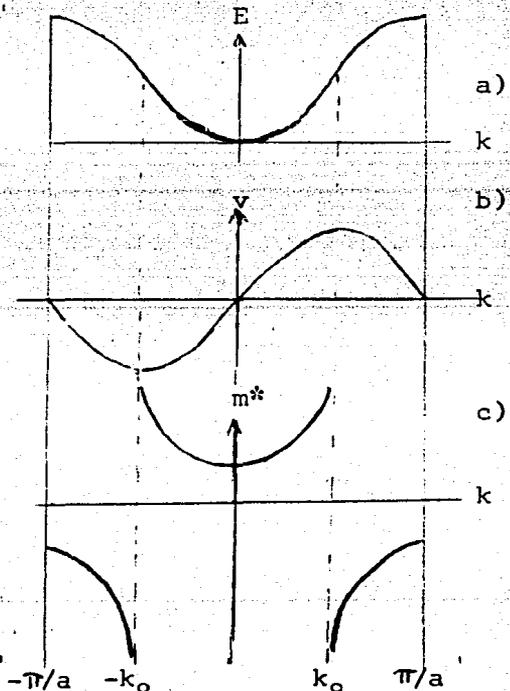


Fig 6

de donde

$$dE/dt = eFv = (eF/\kappa)(dE/dk) \quad (6)$$

así, se concluye que

$$dk/dt = eF/\kappa. \quad (7)$$

Diferenciando la ec 4 para obtener la aceleración

$$a = dv/dt = (1/\kappa)(d/dt)(dE/dk)$$

$$a = (1/\kappa)(d^2E/dk^2)(dk/dt)$$

$$a = (eF/\kappa^2)(d^2E/dk^2) \quad (8)$$

Si se compara con la aceleración de una partícula libre debida a un campo eléctrico F, se tendrá que:

$$m^* = \kappa^2/(d^2E/dk^2) \quad (9)$$

es decir, en un cristal el electrón se comporta como si tuviera una masa efectiva  $m^*$  dependiente de la energía. La fig (c) muestra que  $m^*$  es positiva en la mitad inferior de la banda y negativa en la mitad superior. Físicamente esto significa que el electrón en la mitad superior de la banda se comporta como un hueco.

#### I.7.- PROPIEDADES DE PELICULAS DELGADAS DE OXIDO DE ZINC

Se han depositado películas de ZnO por las técnicas de pulverización (10), C.V.D. (Depósito Químico del Vapor) (11), rocío pirolítico (3) y A.R.E. (Evaporación Reactiva Activada) (12), muchos de estos trabajos se han producido por el método de pulverización para extensos usos como transductores en dispositivos acústicos y de microondas, en los cuales se aprovecha el alto coeficiente de acoplamiento electro-mecánico del ZnO (13). En forma de películas el ZnO también es policristalino, mostrando la estructura tipo wurtzita como en su estado natural; las películas están compues

tas por cristaliticos columnares con tamaño de grano entre 50 y 300 Angstrom (13). El ZnO tiene una banda prohibida de 3.3 eV, por lo que es transparente a la radiación en la parte visible del espectro. La alta conductividad eléctrica de las películas de ZnO se debe a la gran concentración de portadores de carga (electrones), la cual es atribuida a desviaciones de la estequiometría (o defectos estructurales) aunque la naturaleza exacta de esos defectos, en la mayoría de los casos, es aun desconocida (13).

Se ha encontrado que las impurezas de In y Al afectan apreciablemente las propiedades eléctricas del ZnO; esto se puede explicar suponiendo que los átomos trivalentes de In y Al actúan como defectos sustitucionales, ocupando el lugar del Zn divalente, contribuyendo cada defecto con un electrón para la conductividad eléctrica (17). En este trabajo se le han agregado impurezas de In a la solución para producir películas de ZnO por rocío pirolítico.

La tabla I muestra la resistencia de capa y transmisión óptica de películas de ZnO, producidas por rocío pirolítico, tal como es depositada, con recocido posterior al depósito\* y sin recocido pero con impurezas de In.\*\*

	RESISTENCIA DE CAPA	TRANSMISION OPTICA	REFERENCIA
	27.2 x10 <sup>6</sup> ohm/	80%	(3)
*	27.2 ohm/	80%	(3)
**	10-15ohm/	80%	(4)

Tabla I.- Comparación de la resistencia de capa y la transmisión óptica de películas de ZnO, depositadas por rocío pirolítico.

## CAPITULO II

### PRODUCCION DE PELICULAS

#### II.1.- METODOS PARA PRODUCIR PELICULAS

Como se ha mencionado existen diversas técnicas para depositar películas delgadas de óxidos; sin embargo las más comunmente usadas son: Evaporación con varias modalidades, Pulverización, Depósito Químico del Vapor (C.V.D), Inmersión y Rocío Piroclítico (1), (16), (17).

##### II.1.1.- EVAPORACION AL VACIO

Empleando metales u óxidos para depositar películas conductoras transparentes, un crisol que contiene el material que se pretende depositar se calienta hasta alcanzar el punto de evaporación, el vapor se deposita sobre un sustrato generalmente caliente; este procedimiento se realiza en una cámara al vacío.

Cuando el proceso anterior se lleva a cabo en una atmósfera de oxígeno, se llama Evaporación Reactiva.

En la Evaporación Reactiva Activada (A.R.E.), la reacción entre las especies evaporadas y el oxígeno es activada por la presencia de un plasma en la zona donde ocurre la reacción.

Post Oxidación: Una película metálica pura se oxida en una atmósfera de  $O_2$  en una cámara de vacío para obtener una película de óxido metálico.

Evaporación Directa: En un crisol se coloca directamente el óxido que se va a depositar al vacío, se deposita el vapor correspondiente en el sustrato (evaporación térmica). Si el punto de fusión del óxido es muy alto, como en el óxido de estaño, el vapor se produce mediante un haz de electrones o por evaporación súbita.

### II.1.2.- PULVERIZACION

Una mezcla de gases (Ar:O<sub>2</sub>) se ioniza y con ella se bombardea el blanco o directamente un haz de iones se emplea para bombardear el blanco; este puede ser metálico o formado con polvos comprimidos de los óxidos adecuados, de donde se desprenden partículas que se van a depositar a un substrato caliente. Este proceso se realiza en una cámara de vacío y en una atmósfera compuesta generalmente de oxígeno y argón.

Los parámetros que determinan la calidad y propiedades de las películas son: presión parcial del oxígeno, temperatura del substrato, potencia del plasma, rapidez de depósito, calidad del blanco y espesor de la película.

### II.1.3.- C.V.D. (DEPOSITO QUIMICO DEL VAPOR)

El vapor de un componente activo es arrastrado por un gas inerte (Ar o N<sub>2</sub>) desde la fuente de vapor, a través de un conducto caliente, hasta la cámara de reacción, donde se introduce junto con oxígeno o vapor de agua. En esta cámara el vapor y el oxígeno reaccionan depositándose sobre el substrato caliente, películas del óxido deseado.

Para la formación de películas con impurezas se introduce en el conducto del gas inerte, antes de llegar a la cámara de reacción, el vapor del material contaminante proveniente de su propia fuente. Los parámetros más importantes son razones de flujos de vapor y de oxígeno y la temperatura del substrato.

### II.1.4.- INMERSION

Consiste esencialmente en sumergir el substrato en una solución que contiene el compuesto metálico hidrolizable y sacarlo a velocidad constante a una atmósfera que contenga vapor de agua. En esa atmósfera ocu

rren los procesos de hidrólisis y condensación, finalmente las películas se endurecen mediante un ciclo a altas temperaturas. Cualquier compuesto hidrolizable, preferentemente organo-metálico, es adecuado para este proceso. Los parámetros a controlar son: la viscosidad de la solución, la rapidez con que se saca el sustrato de la solución y la temperatura a la cual se realiza el ciclo.

#### II.1.5.- ROCIO PIROLITICO

La técnica convencional de rocío pirolítico consiste en rociar una solución diluída de alguna sal, por medio de un atomizador sobre un sustrato caliente, bajo condiciones atmosféricas normales o controladas. Usualmente se utiliza argón, nitrógeno o aire a alta presión para producir el rocío (16).

Una variante de este método consiste en colocar un horno entre el atomizador y el sustrato, para precalentar el rocío antes de que incida sobre el sustrato. Otra variante de este método es el aparato de neblina, en el cual el rocío fluye hacia una esfera que lo dispersa en una neblina, luego de lo cual es conducido por un tubo hacia el sustrato caliente. Esta variante permite bajas razones de flujo de gas, por lo que el enfriamiento del sustrato es despreciable manteniéndose estable su temperatura; aunque el tiempo de depósito requerido es mucho mayor que en el atomizador convencional (16).

La técnica implica una reacción pirolítica (descomposición química por acción del calor), entre los cúmulos de átomos de las diferentes especies químicas involucradas en la solución, que se presentan en las tres fases. Durante la reacción, las finas gotas de rocío forman pequeños cristallitos del óxido metálico en la superficie del sustrato. Los subproductos, junto con el exceso de solvente (agua y alcohol), escapan en la fase de vapor. El sustrato caliente proporciona la energía necesaria para la descomposición y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes (sinterización), seguida por la recristalización de los cúmulos de cristallitos: pirólisis-sinterización-recristalización (18).

## II.2.- EL SISTEMA ATOMIZADOR PARA ROCIO PIROLITICO

La fig 7 muestra un esquema del aparato para depositar películas por la técnica convencional; está rodeado por una cámara de acrílico, por lo que las películas pueden hacerse en una atmósfera controlada (3), aunque en esta ocasión se depositaron en condiciones atmosféricas normales. En la parte superior la cámara tiene un extractor de aire por donde se expulsan los residuos vaporizados durante el proceso y que contribuye además a estabilizar el patrón de flujo del rocío. El gas impulsor proviene de un tanque a presión, pasa por un rotámetro de gas hacia la boquilla atomizadora. La solución que contiene las sales de las especies que se van a depositar pasa por un medidor de flujo de líquido, hacia la boquilla donde se produce el rocío. La boquilla atomizadora es una del tipo comercial (Spraying Systems 1/4 JAU-SS).

Para mantener y controlar la temperatura del sustrato se utiliza un circuito eléctrico con una fuente de potencia. Los sustratos flotan en un baño de estaño fundido cuya temperatura se controla por el circuito mencionado. El baño de estaño reposa sobre un soporte de altura variable, colocado directamente por debajo de la boquilla atomizadora. Los sustratos de vidrio "pyrex", de dimensiones 0.9 cm por 1.5 cm, tienen la cara que está en contacto con el estaño fundido recubierta con una capa de carbón, que evita la contaminación con el estaño y uniformiza su temperatura.

## II.3.-PREPARACION DE MUESTRAS Y LOS PARAMETROS MAS RELEVANTES

Para obtener películas de ZnO con impurezas de In, se prepara una solución al 0.1 M de acetato de Zn en una mezcla de alcohol isopropílico y agua (en una proporción de 3 a 1), para obtener una solución a la que se le agregan pequeñas cantidades atómicas (desde 0.5% hasta 10.0%) de cloruro de In (4). La dilución de la solución está limitada por la necesidad de lograr una rapidez de depósito aceptable y por la química de la reacción misma, ya que el límite de solubilidad no debe rebasarse al preparar la solución (3).

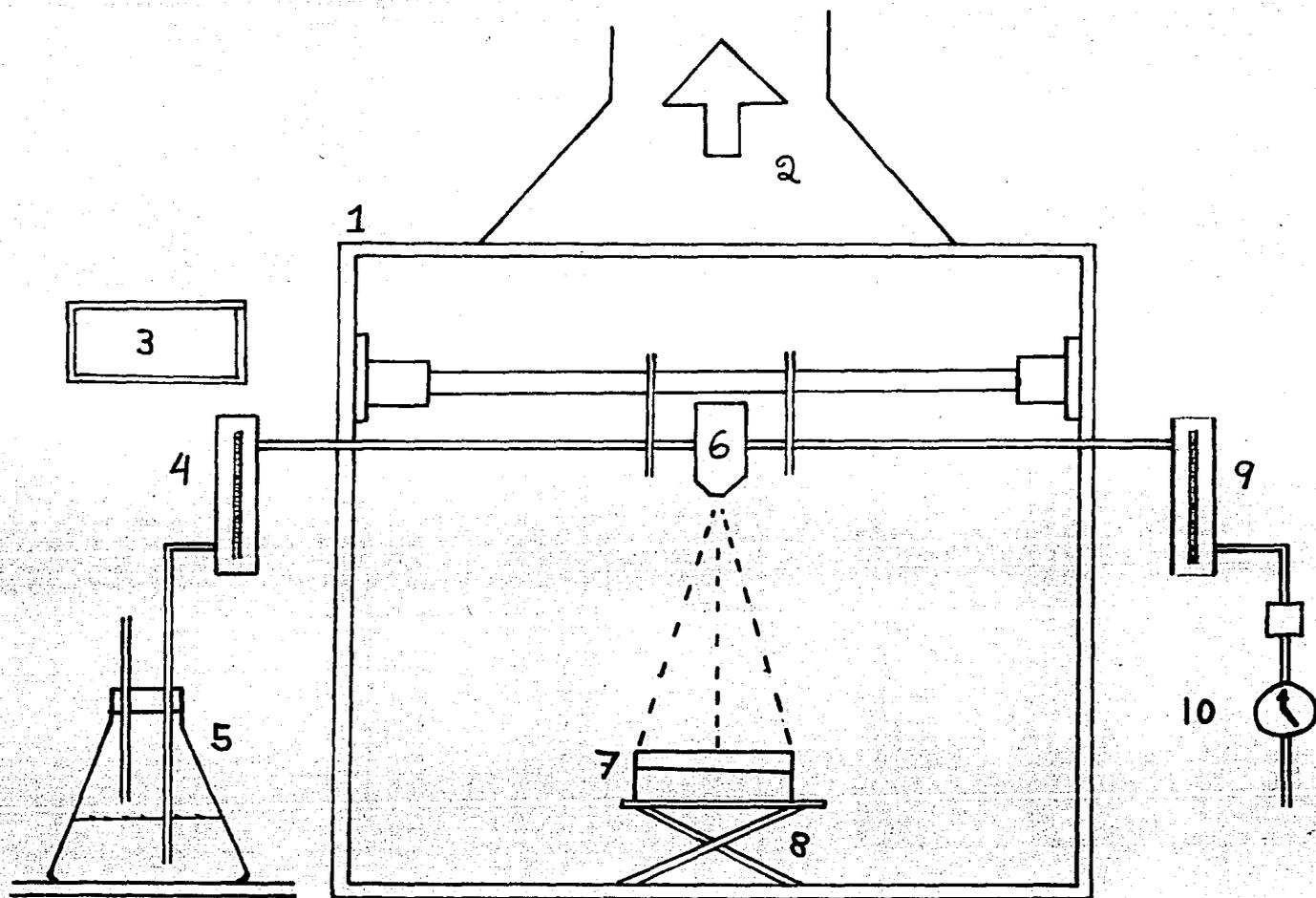


Figura 7.- Aparato para producir películas por rocío pirolítico

- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1.- Cámara de acrílico                  | 6.- Atomizador                |
| 2.- Extractor de gases residuales       | 7.- Pila de estaño fundido    |
| 3.- Control de temperatura del sustrato | 8.- Base variable             |
| 4.- Medidor del flujo de la solución    | 9.- Medidor del flujo de aire |
| 5.- Solución                            | 10.- Válvula del aire         |

Para obtener películas con buena conductividad eléctrica normalmente es esencial que se evite la oxidación completa del metal, lo que se logra con el alcohol isopropílico de la solución, pero a su vez el alcohol disminuye ligeramente la acidez de la solución, dando como resultado una precipitación parcial de óxido de zinc hidratado en la solución misma; unas cuantas gotas (0.3%) de ácido acético, ayuda a restaurar la acidez tornandose la solución clara y las películas logran una notoria superioridad en calidad óptica (4).

Los parámetros más relevantes en la técnica de rocío pirolítico son: la temperatura del substrato ( $T_S$ ), el flujo de solución ( $F_S$ ), el flujo de gas ( $F_G$ ), el tiempo de rociado ( $T_P$ ) y la concentración de impurezas (% In).

Las condiciones experimentales para el depósito de películas deben escogerse tales que sean compatibles con sus posibles aplicaciones; ya que la principal aplicación de estas películas es como contactos conductores transparentes en estructuras electrónicas, se debe tener un espesor de alrededor de 0.5 micras para optimizar la transparencia y la conductancia eléctrica. La temperatura del substrato y el tiempo de rociado deben seleccionarse, por un lado para prevenir la formación de estratificaciones indeseables o aleaciones en la película y por otro lado para favorecer la reacción misma. La temperatura del substrato, que es esencial para el proceso de pirólisis-sinterización-recristalización, también afecta la rapidez de la evaporación y puede ocasionar que las gotas reboten o se rompan al tocar el substrato. La razón del flujo de gas afecta no solo el tamaño y la distribución de velocidades de las gotas, sino también y más significativamente la turbulencia y el viento lateral en el substrato (3).

Se han producido en este trabajo películas de ZnO con impurezas de In (ZnO:In), en las cuales se ha variado la concentración de impurezas, la temperatura del substrato y el flujo de solución; en la tabla II se muestra la nomenclatura empleada para identificar cada una de las muestras.

Todas las muestras son de ZnO:In, para las cuales se utiliza comunmente la notación IZO(%In, T<sub>S</sub>, F<sub>S</sub>); dentro del paréntesis va una terna ordenada, el primer número representa el porcentaje de concentración de impurezas %In, el segundo número representa la temperatura del substrato T<sub>S</sub>, el tercer número representa el flujo de solución F<sub>S</sub>. El valor a que corresponde cada número esta dado en las 2a, 3a y 4a columnas de esa tabla. El tiempo de depósito de las películas así como la razón de flujo de aire se mantuvieron constantes en 10 min y 10 lt/min en todos los casos.

IZO(%In, T <sub>S</sub> , F <sub>S</sub> ) / In(%at.)	T <sub>S</sub> (°C)	F <sub>S</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Tiempo de depósito (min.)	Flujo de aire (lt/min.)
IZO(265)	2 (2)	380 (6)	20 (5)	10
IZO(235)	2 (2)	355 (3)	20 (5)	10
IZO(225)	2 (2)	332 (2)	20 (5)	10
IZO(215)	2 (2)	300 (1)	20 (5)	10
IZO(355)	5 (3)	375 (5)	20 (5)	10
IZO(455)	10 (4)	375 (5)	20 (5)	10
IZO(243)	2 (2)	360 (4)	13 (3)	10
IZO(241)	2 (2)	360 (4)	7.6 (1)	10
IZO(242)	2 (2)	360 (4)	10 (2)	10
IZO(244)	2 (2)	360 (4)	15 (4)	10
IZO(155)	1 (1)	375 (5)	20 (5)	10
IZO(255)	0.5 (2)	375 (5)	20 (5)	10

NOTA: Observese la notación  $\bar{2}$  para 0.5 %In en la última muestra.

Tabla II.- Condiciones de depósito y nomenclatura para etiquetar las muestras de IZO (ZnO:In).

## CAPITULO III

### CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DE ZnO:In

#### III.1.- ESTRUCTURA

Es bien conocido que cuando un haz de luz pasa a través de una pantalla que contiene un patrón regular de agujeros, pueden observarse fenómenos de difracción siempre y cuando la distancia entre los agujeros sea del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz empleada. La difracción de rayos X por los átomos de un sólido cristalino es un fenómeno completamente análogo.

En 1912 Max von Laue concibió la ingeniosa idea de usar los átomos regularmente espaciados de un cristal como una red tridimensional para difractar rayos X; en efecto en un plazo muy corto Friedrich y Knipping llevaron a cabo un experimento de difracción de rayos X por un cristal; la placa fotográfica reveló un patrón de Fraunhofer que consistía en un conjunto de puntos bien localizados.

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un electrón, el vector de campo eléctrico de la radiación lo obliga a vibrar con una frecuencia igual a la del haz incidente. Como consecuencia de la aceleración del electrón, éste comienza a emitir radiación de la misma longitud de onda y en todas direcciones. De este modo en un átomo todos sus electrones contribuyen a la dispersión de los rayos.

Se sabe que cuando la longitud de onda de la radiación incidente es grande comparada con las dimensiones de un átomo, las ondas emitidas por los electrones en el átomo están aproximadamente todas en fase. Pero los rayos X usados para los trabajos de difracción, tienen una longitud de onda del mismo orden de magnitud que el diámetro atómico (1 Angstrom), lo cual es necesario para observar la difracción. Por lo que las ondas emitidas por los electrones de un átomo están, en general, fuera de fase. Consecuentemente unas ondas se cancelan parcialmente con otras.

En un cristal se considera la dispersión producida por un gran número de átomos arreglados de acuerdo a un patrón particular. Por simplicidad, considérese un arreglo unidimensional de átomos con distancia interatómica  $a$ . Suponiendo frentes de ondas planos incidiendo paralelos a la línea de átomos, como muestra la fig 8, la envolvente de las ondas emitidas por los átomos individuales, forman nuevos frentes de ondas y se observa, además -- del haz propagado en la misma dirección que el haz incidente (haz de orden cero), otros haces difractados en diferentes direcciones, (haz de primer orden, haz de segundo orden, etc.). De modo que aún cuando los átomos individuales dispersan la radiación en todas direcciones, solo hay unas cuantas direcciones en las cuales estas ondas interfieren constructivamente.

Existen dos puntos de vista diferentes de abordar el problema de la difracción de rayos X, uno de Max von Laue y otro de W.L. Bragg. El primero es formalmente riguroso y un tanto complicado, el segundo es más sencillo aunque no del todo satisfactorio; sin embargo, ya que ambos proporcionan los mismos resultados, para el presente propósito, se justifica el uso del tratamiento de Bragg.

En la fig 9, están representadas las condiciones que debe cumplir la radiación dispersada por los planos atómicos de un cristal para que ocurra interferencia constructiva.

Considérese un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  que incide a un ángulo  $\theta$  sobre un cristal el cual contiene una familia de planos atómicos con separación  $d$ . El haz alcanza al átomo D del primer plano y al átomo B del segundo plano; cada uno de ellos dispersa parte de la radiación en todas direcciones del espacio; la interferencia constructiva tendrá lugar únicamente entre aquellos rayos que sean paralelos y cuya diferencia de camino óptico sea exactamente un múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$ . Los rayos dispersados por los átomos B y D en los que se cumple dicha condición, están representados por 1 y 2 en la fig 9. Se requiere que los rayos 1 y 2 sean paralelos para que el ángulo común de dispersión sea igual al ángulo  $\theta$  del haz incidente ( esta condición es análoga a la de la reflexión óptica: el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia; por esa razón la

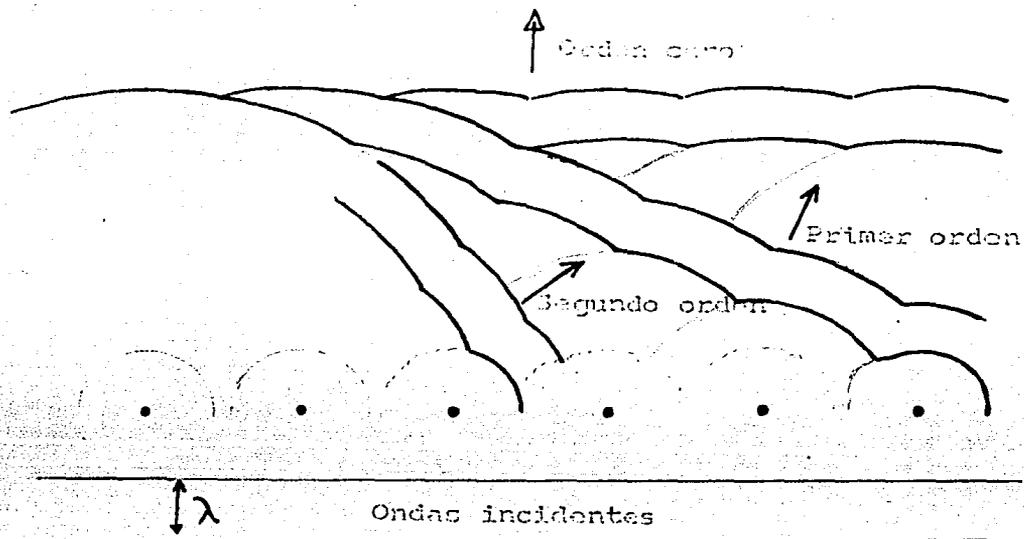


Figura 8.- EL REFORZAMIENTO DE LAS ONDAS DISPERSADAS POR UN ARREGLO UNIDIMENSIONAL DE ATOMOS, PRODUCE HACES DIFRACTADOS DE DIFERENTES ORDENES.

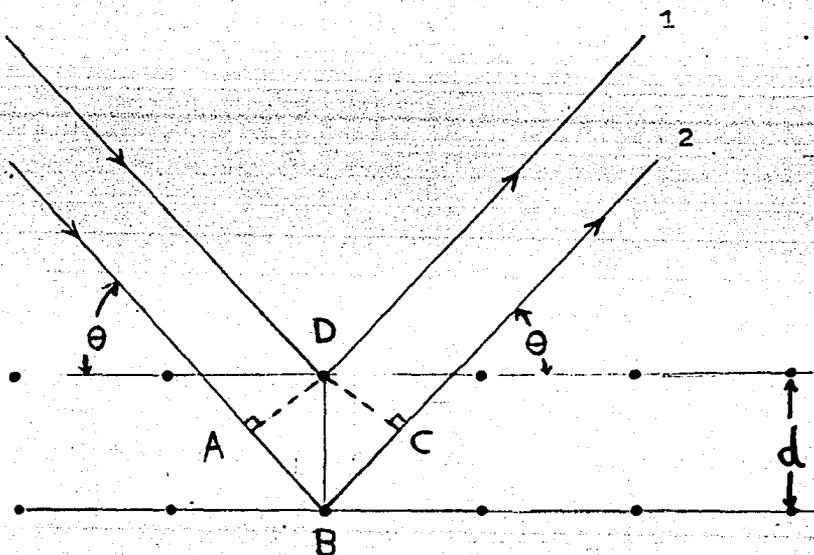


Figura 9.- LOS RAYOS REFLEJADOS POR PLANOS SUCESIVOS SE REFORZARAN UNO AL OTRO SI  $\overline{AB} + \overline{BC}$  SE IGUALAN A UN MULTIPLO ENTERO DE LONGITUD DE ONDA

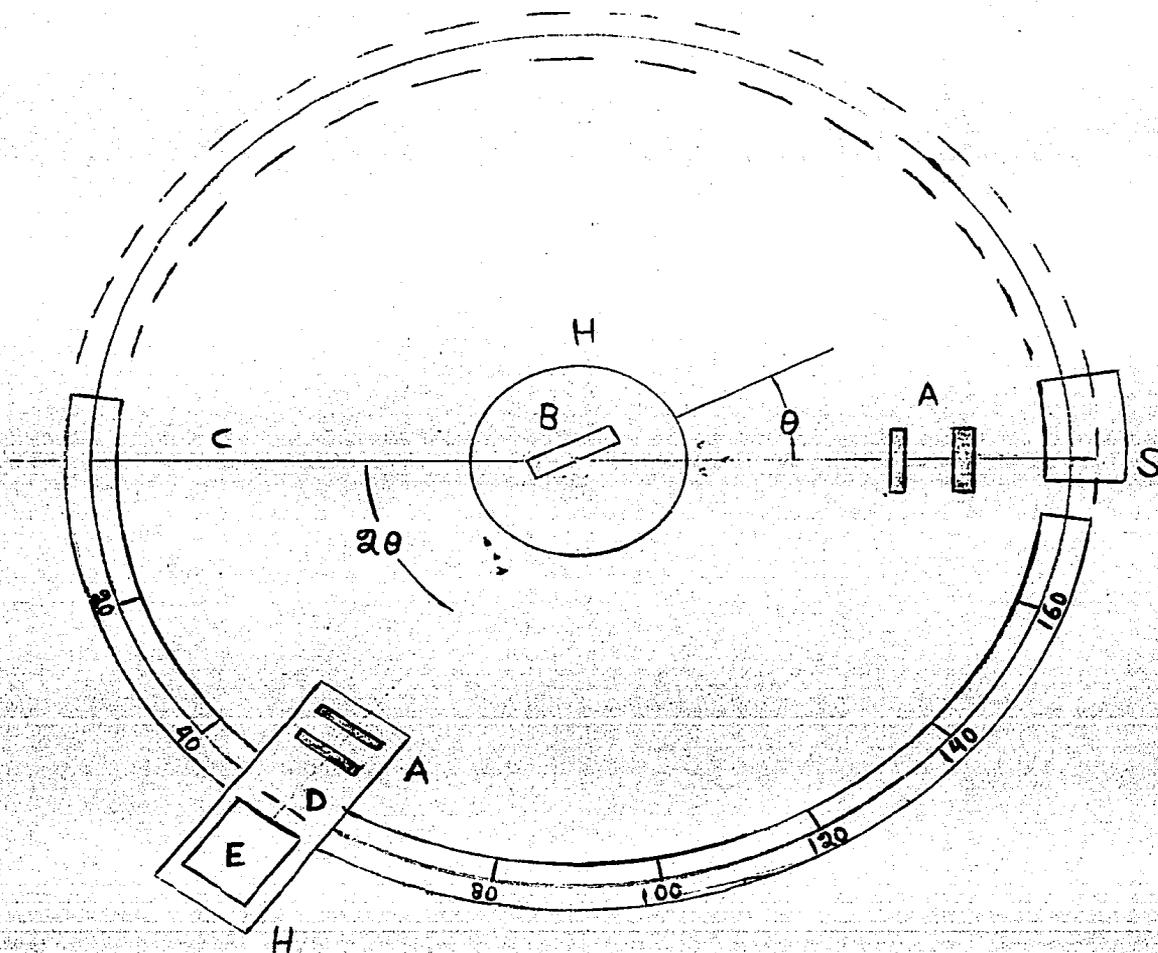


Figura 10.- ESQUEMA DEL DIFRACTOMETRO DE RAYOS X (1)

- |                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| A.- Rendijas colimadoras  | E.- Contador          |
| B.- Muestra               | H.- Soportes          |
| C.- Eje del difractómetro | S.- Fuente de rayos X |
| D.- Rendija               |                       |

dispersión de rayos X a partir de los planos atómicos del cristal, se conoce comunmente como reflexión de Bragg).

La condición de que la diferencia de camino óptico sea exactamente un múltiplo entero de la longitud de onda, necesaria para que ocurra interferencia constructiva, puede expresarse, de acuerdo con la fig 9 como:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda, \quad (1)$$

donde  $n$  es el orden del haz dispersado; cada familia de planos dispersa una longitud de onda en una dirección particular. No está por demás aclarar que  $\theta$  se mide desde el plano cristalino y no desde la normal, como generalmente ocurre en óptica.

Las muestras fueron sometidas a prueba en un difractómetro de rayos X SIEMENS D-500; la radiación monocromática empleada fué la línea  $K\alpha$  del Cu con longitud de onda de 1.5418 Angstrom.

El difractograma se imprime en papel donde se grafica la intensidad relativa de los picos (máximos) de difracción, contra el ángulo  $2\theta$  medido desde el plano cristalino; ver figs 12 a 16.

Por medio de la ec 1 se determinan los valores de  $d$  para cada pico de difracción a un ángulo  $\theta$ , suponiendo que el haz dispersado es de primer orden. Se establece la correspondencia, entre los valores de  $d$  y los índices de Miller de los planos cristalinos, (suponiendose que cada familia de planos, con índices  $(hkl)$ , difracta el haz en una dirección particular  $\theta$ ) que aparecen en tablas para ZnO puro, mediante la targeta 5-0664 de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM); ver tabla III.

Como se puede apreciar en la fig 11, los máximos de difracción para el ZnO y el ZnO:In coinciden en posición aunque no en intensidad (4). Mientras que en las películas de ZnO puro, el pico de mayor intensidad relativa es el correspondiente a la familia de planos (002), de lo cual se deduce una fuerte orientación del eje  $c$  de la celda exagonal, perpendicular al plano

del sustrato (3). En cambio en todas las películas de ZnO:In, el pico de máxima intensidad relativa corresponde a la familia de planos (101), por lo que se puede inferir que el eje c de la celda exagonal no es perpendicular al plano del sustrato, como sucede para el ZnO puro; ver figs 12-16.

2 $\theta$	d (exp.) (ANGSTROMS)	d (tablas) (ANGSTROMS)	PLANOS CON INDICES (hkl)
31.6	2.83	2.816	(100)
34.4	2.60	2.602	(002)
36.2	2.48	2.476	(101)
47.4	1.91	1.911	(102) IZO(355)
56.4	1.63	1.626	(110)
62.8	1.47	1.477	(103)
67.8	1.38	1.379	(112)
31.6	2.83	2.816	(100)
36.2	2.48	2.476	(101) IZO (455)
56.4	1.63	1.626	(110)
67.8	1.38	1.379	(112)

Tabla III.- Angulos de los máximos de difracción, distancias entre planos correspondientes, tanto los observados como los que aparecen en tablas, y las familias de los planos de difracción asociados

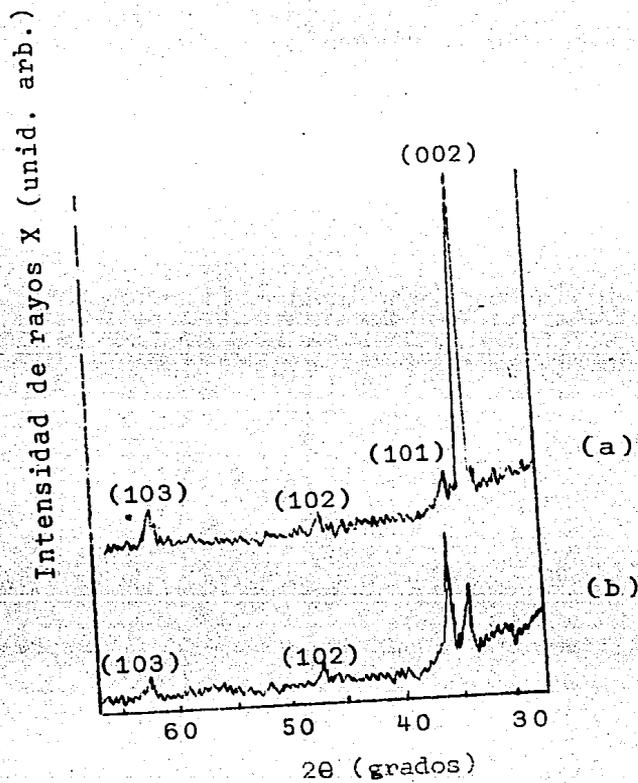


Fig. 11 Difractograma de rayos X de una película de ZnO puro gráfica (a) y de una película de IZO al 2%In gráfica (b). (4)

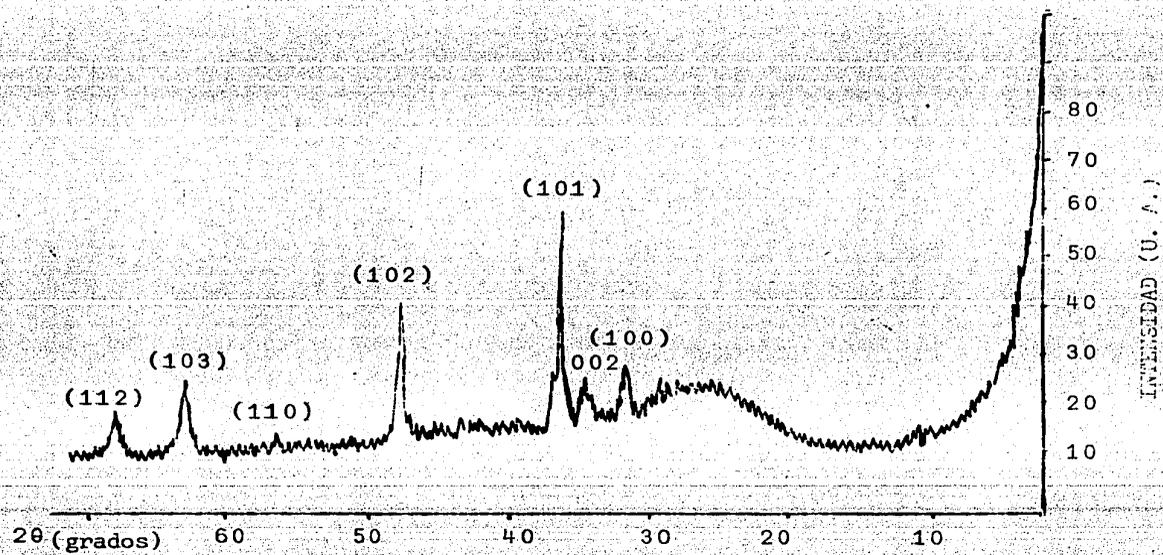


Fig. 12 Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra IZO(265)

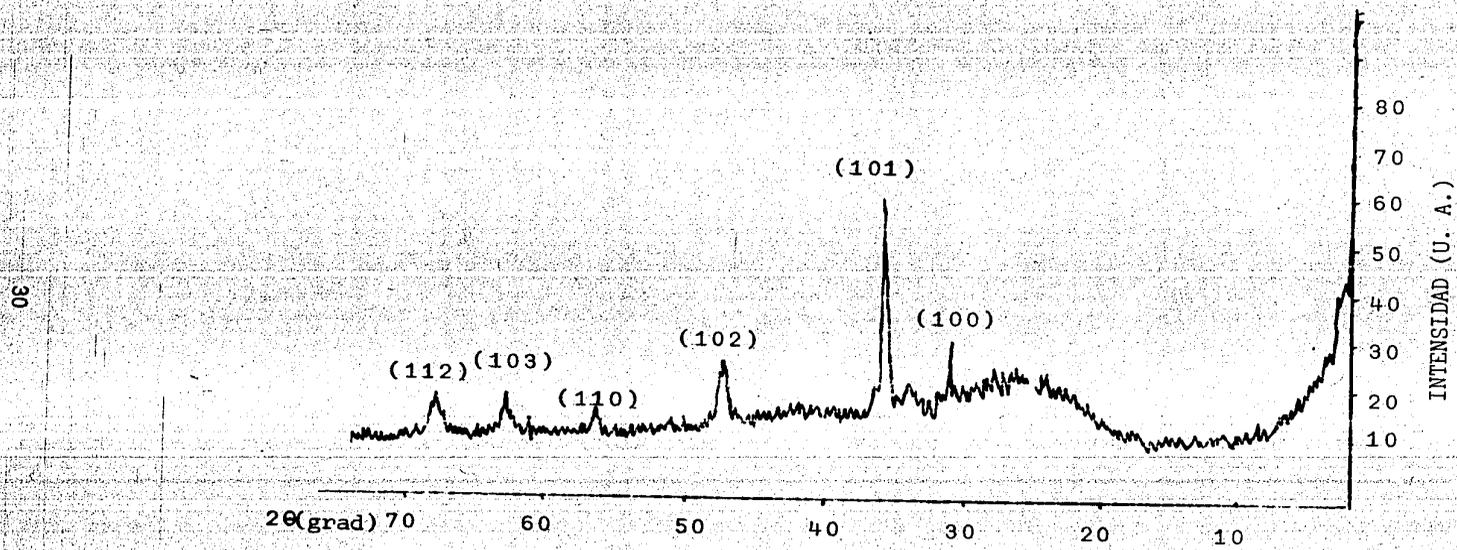


Fig. 13 Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra IZO(355).

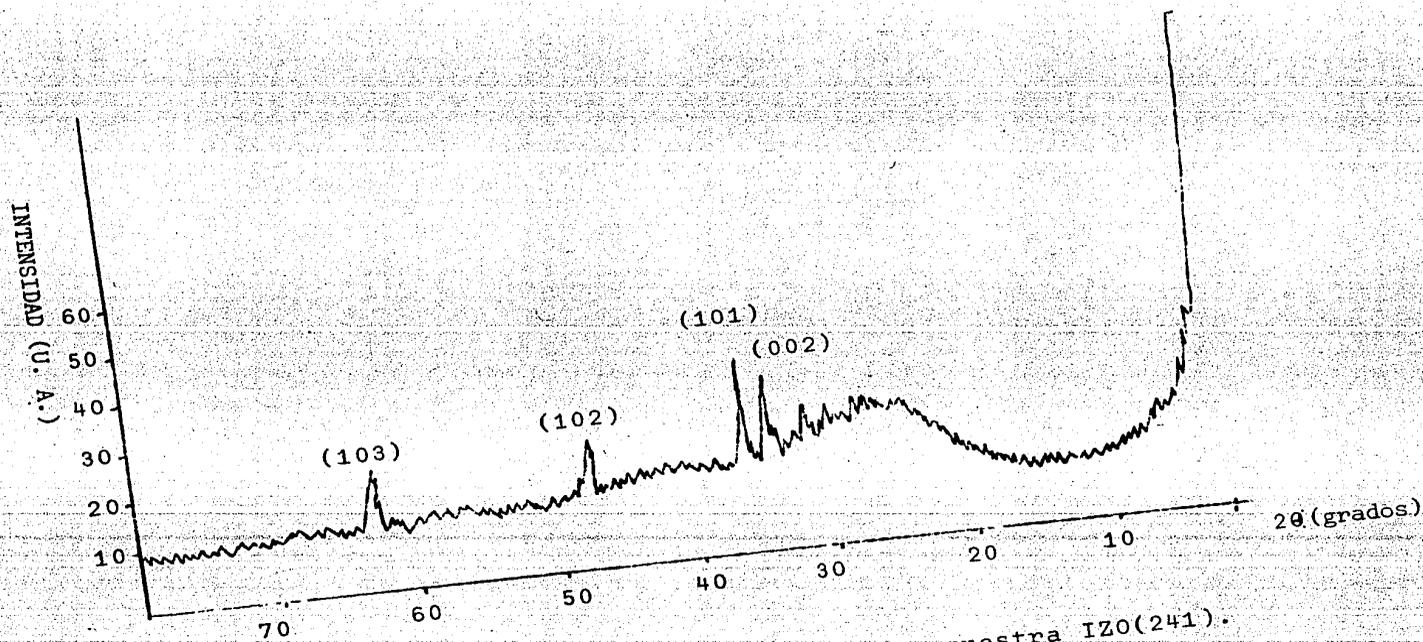


Fig. 14 Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra IZO(241).

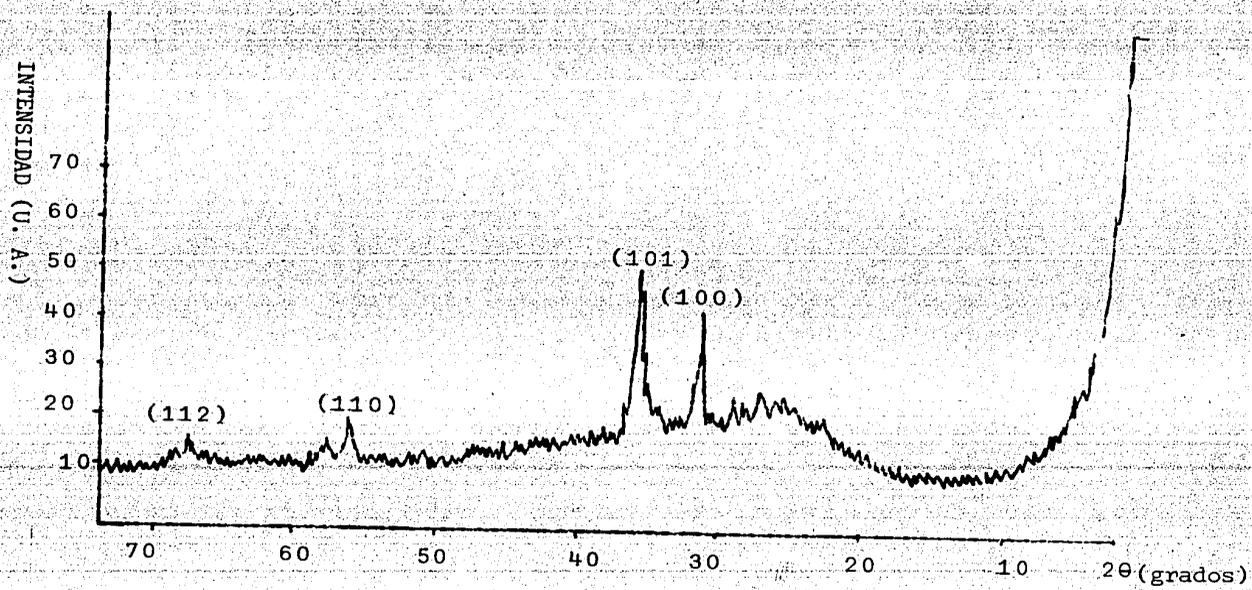


Fig. 15 Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra IZO(455).

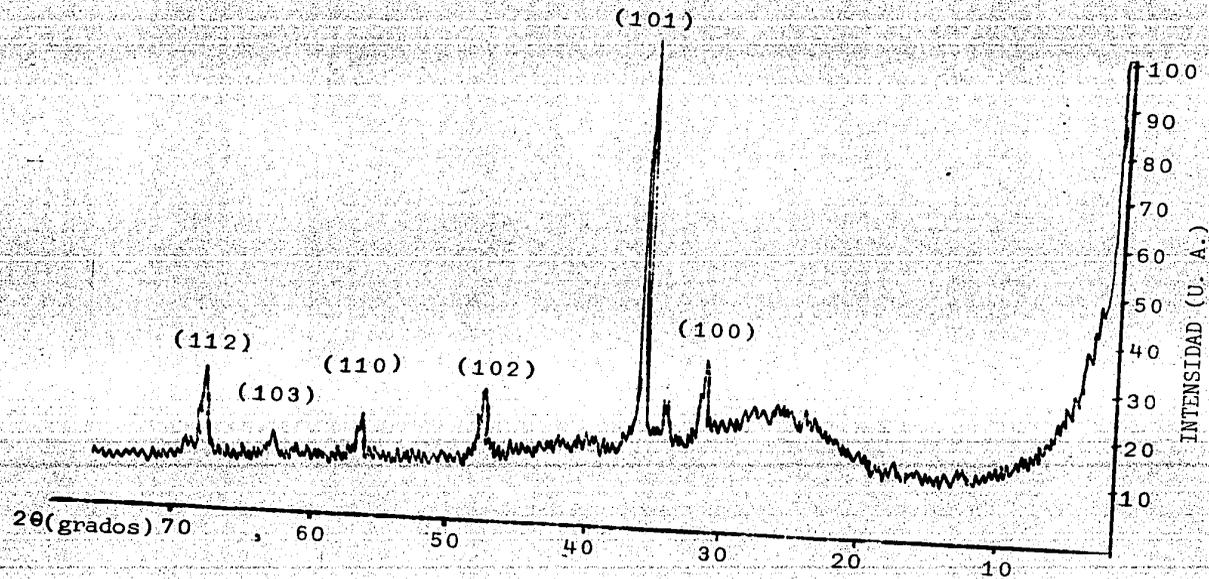


Fig.16. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra IZO(215).

### III.2.- PROPIEDADES OPTICAS

#### III.2.1.- TRANSMISION OPTICA

Como ya se mencionó, dado que la principal aplicación de las películas de IZO es como contactos conductores transparentes en estructuras electrónicas, la optimización de la transparencia y la conductividad eléctrica es fundamental, por lo que es necesario considerar en detalle el problema de la transmisión y la absorción; así como el de la conductividad eléctrica que se aborda en la sección III.4.

Transmisión, absorción y reflexión son términos relacionados al considerar la interacción de la radiación con cualquier material; las películas conductoras transparentes son un caso intermedio de los extremos definidos cuando interacciona la luz con un aislante transparente y con un material conductor como los metales.

Desde el punto de vista macroscópico, cuando un haz de radiación monocromático atraviesa una substancia, debido a la reflexión y absorción, su intensidad se ve disminuída. Suponiendo que sea  $R$  el factor de reflexión, definido como la fracción de energía reflejada por el cuerpo respecto a la energía incidente:

$$R = I_r/I_o, \quad (2)$$

donde  $I_o$  e  $I_r$  son las intensidades de la radiación incidente y reflejada. Análogamente se llama  $T$  al factor de transmisión definido por:

$$T = I_t/I_o, \quad (3)$$

donde  $I_t$  es la intensidad transmitida.

En un medio no absorbente se cumple la relación:

$$I_o = I_r + I_t, \quad (4)$$

o bien sustituyendo las ecs. 2 y 3 en 4:

$$1 = R + T. \quad (5)$$

En cambio para un material que absorbe parte de la radiación incidente, se tiene que considerar un término debido a la absorción; llamando A a ese término definido por:

$$A = I_a/I_o, \quad (6)$$

donde  $I_a$  es la intensidad absorbida por el medio, entonces la ec. 5 se modifica para quedar así:

$$1 = R + T + A. \quad (7)$$

Para obtener el espectro de transmisión  $T(\lambda)$  de las películas, se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-260 de doble haz, en el intervalo 850 nm-370 nm. En la trayectoria del haz de referencia se colocó un sustrato sin película y en el otro haz, el sustrato que contiene la película; en las figs. 17, 18 y 19 se muestran los espectros  $T(\lambda)$  de las muestras.

El espectro de transmisión de las películas depende ligeramente de la concentración de impurezas; según la fig. 17, la transmisión promedio más alta (86%) se obtiene de la muestra IZO(355) con 5% de impurezas, mientras que la transmisión promedio más baja fue para la muestra IZO(265) con 2% de impurezas. debe considerarse que el espesor de estas películas es semejante.

También como era de esperarse, la transmisión depende del flujo de solución  $F_s$ , ya que para igual tiempo de depósito, a mayor flujo corresponderá mayor espesor de la película y una menor transmisión debido a que aumenta la absorción con el espesor de la película; ver fig. 18. En esto no se ha considerado el efecto de posibles cambios en el coeficiente de absorción.

La fig. 19 muestra que la transmisión es casi independiente de la temperatura del sustrato en el rango de 300°C - 380°C, donde las películas IZO(215), IZO(225) e IZO(265), tienen transmisión promedio de 91%; excepto la película IZO(235) con temperatura del sustrato de 355°C que muestra una

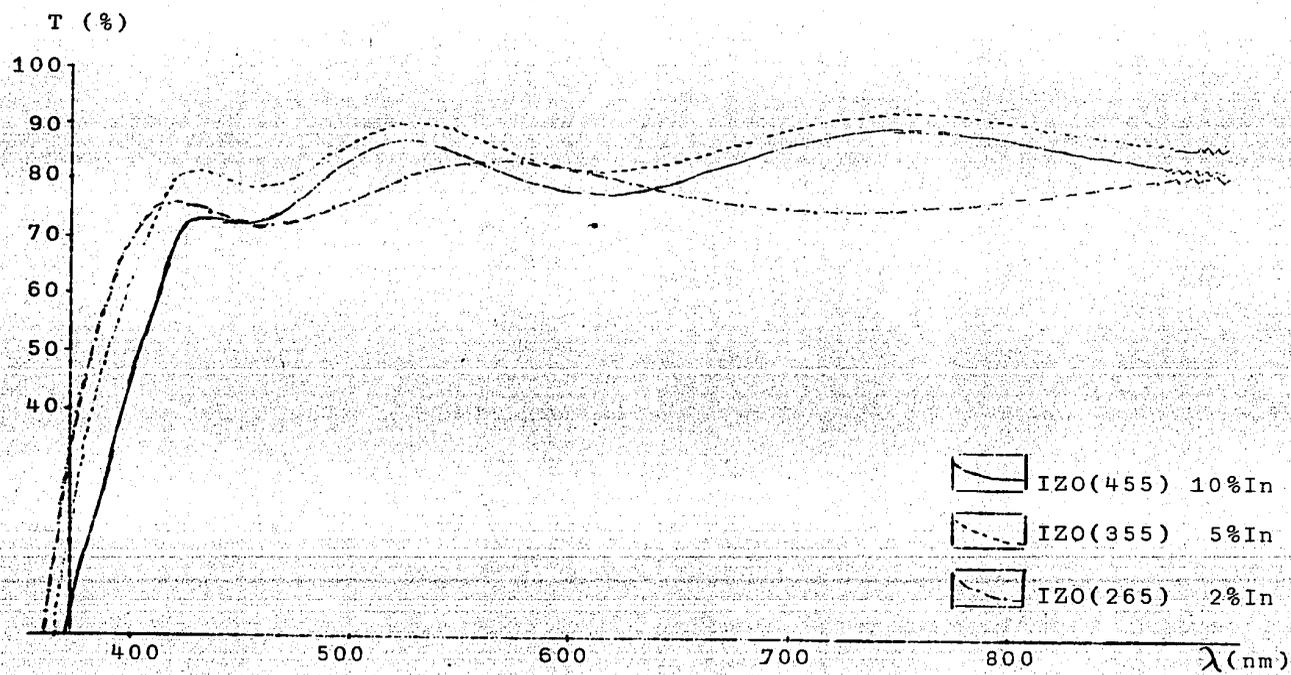


Fig. 17 Transmisión vs. longitud de onda de películas de ZnO con diversos porcentajes de impurezas de In.

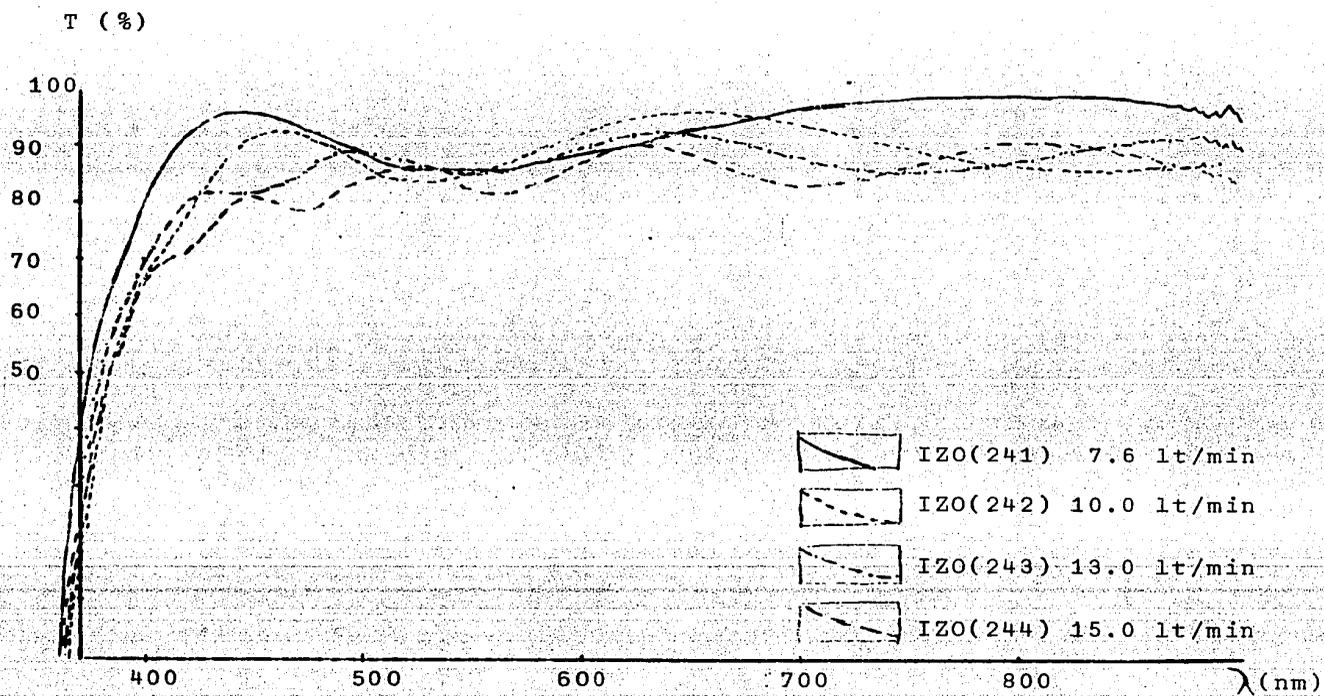


Fig. 18 Transmisión vs longitud de onda de ZnO con 2% de impurezas de In y diferentes flujos de solución  $F_s$ .

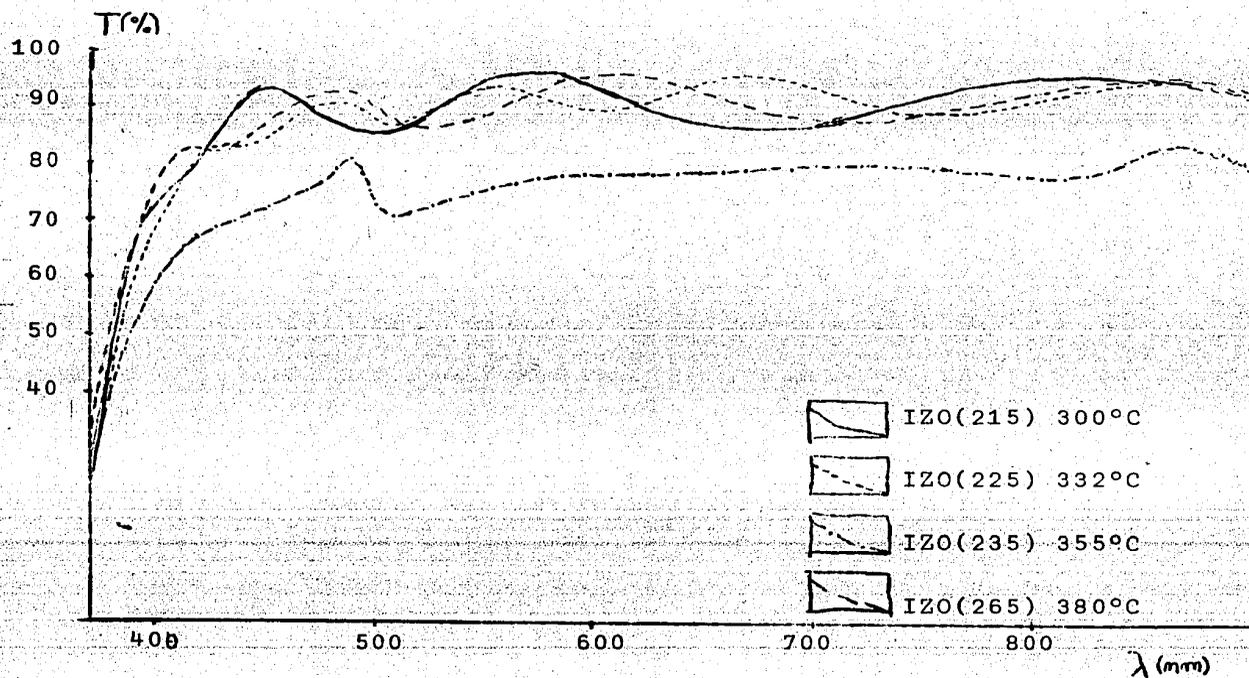


Fig. 19 Transmisión vs longitud de onda de películas de ZnO con diversos valores de temperatura del sustrato  $T_s$ .

transmisión promedio muy por abajo, alrededor del 78%.

### III.2.2.- ESPESOR DE LAS PELICULAS

Si incide luz a un ángulo  $\theta$  desde un medio de índice  $n_0$  sobre una película de índice  $n$ , y espesor  $d$ , depositada sobre un substrato de índice  $n_2$  con  $n$ , entre  $n_0$  y  $n_2$ , la luz reflejada mostrará un máximo de interferencia para la longitud de onda  $\lambda$  cuando la diferencia de trayectorias  $2n_d \cos \theta$  entre dos rayos paralelos, reflejados en cada interfase de la película, cumplan con la condición:

$$2n_d \cos \theta = m\lambda, \quad (8)$$

con  $m$  entero.

Mediante un espectrofotómetro se mide la intensidad de luz transmitida  $T$  en función de  $\lambda$  y se registran las posiciones de los máximos y mínimos. Si el  $m$ -ésimo máximo ocurre en  $\lambda_1$  y el siguiente  $m+1$  ocurre en  $\lambda_2$ , se tendrá para incidencia normal y suponiéndose el mismo índice de refracción (2.38 para ZnO (21)) para  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ :

$$2n_d = m\lambda_1 = (m + 1)\lambda_2, \quad (9)$$

de la 2ª igualdad se tiene:  $m = \lambda_2 / |\lambda_1 - \lambda_2|$ , que sustituida en la 1ª igualdad queda así:

$$2n_d \cos \theta = \lambda_1 \lambda_2 / |\lambda_1 - \lambda_2| \quad (10)$$

La cual permite determinar el espesor de una película si se conoce su espectro de transmisión  $T(\lambda)$ . Los espesores así calculados aparecen en la tabla IV.

De la observación de los resultados de la tabla IV, puede notarse que el espesor de las películas no depende de la concentración pero, como ya se adelantaba al analizar la transmisión, depende del flujo de solución  $F_s$  de manera que a mayor flujo de solución mayor es el espesor y por lo mismo menor es la transmisión.

MUESTRA	$d$ ( $\text{Å}$ )	$\bar{T}$ (%)
IZO(455)	3675	83
IZO(355)	3725	86
IZO(265)	3350	77
IZO(241)	2125	94
IZO(242)	3250	90
IZO(243)	4600	88
IZO(244)	4875	85
IZO(215)	4500	91
IZO(225)	7000	92
IZO(235)	4700	78
IZO(155)	3800	85
IZO(255)	3500	89

Tabla IV.- Espesor y transmisión promedio de las muestras de IZO.

La dependencia del espesor con la temperatura del sustrato  $T_s$  es muy peculiar; si se hace una gráfica  $d$  vs  $T_s$ , se podría observar un comportamiento oscilante de  $d$ , este fenómeno no ha sido entendido hasta el momento por lo que es necesario más trabajo al respecto.

### III.2.3.- ABSORCION

La absorción de radiación en semiconductores puede estar vinculada con cambios de estado de los electrones libres o ligados a los átomos, así como con variaciones de la energía vibracional de los átomos en la red; por ello en los semiconductores se distinguen cinco mecanismos fundamentales de absorción óptica: intrínseca, excitónica, por portadores de carga libres, extrínseca y absorción de la luz por la red cristalina.

- a).- La absorción intrínseca ocurre cuando un electrón en la banda de valencia absorbe un fotón, adquiriendo energía suficiente para remontar la banda de energías prohibidas, pasando a la banda de conducción; ver fig. 20a.
- b).- La absorción excitónica ocurre cuando un electrón absorbe un fotón cuya energía es insuficiente para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, pudiendo empero formar un par electrón-hueco; este sistema combinado, llamado excitón, puede disociarse tér-

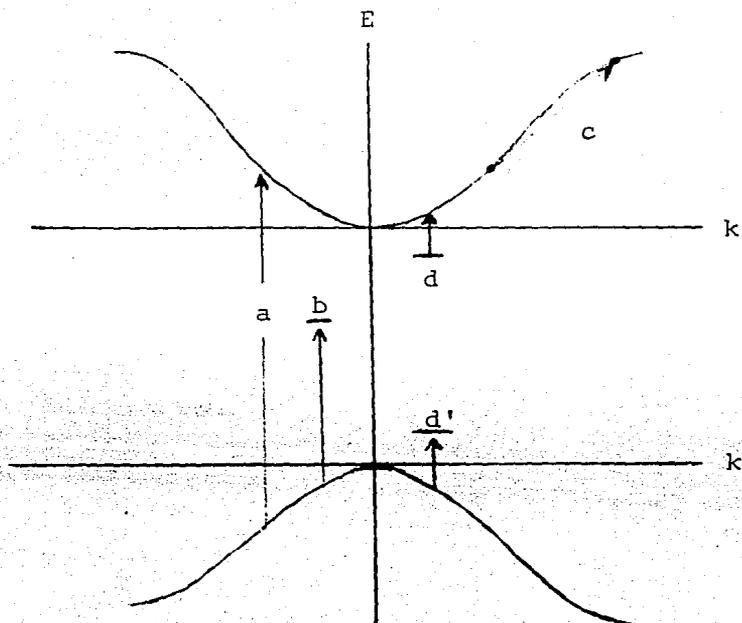


Fig. 20.- Mecanismos de transiciones ópticas: a) intrínseca, b) excitónica, c) por portadores de carga libres, d) por impureza donadora, d') por impureza aceptora.

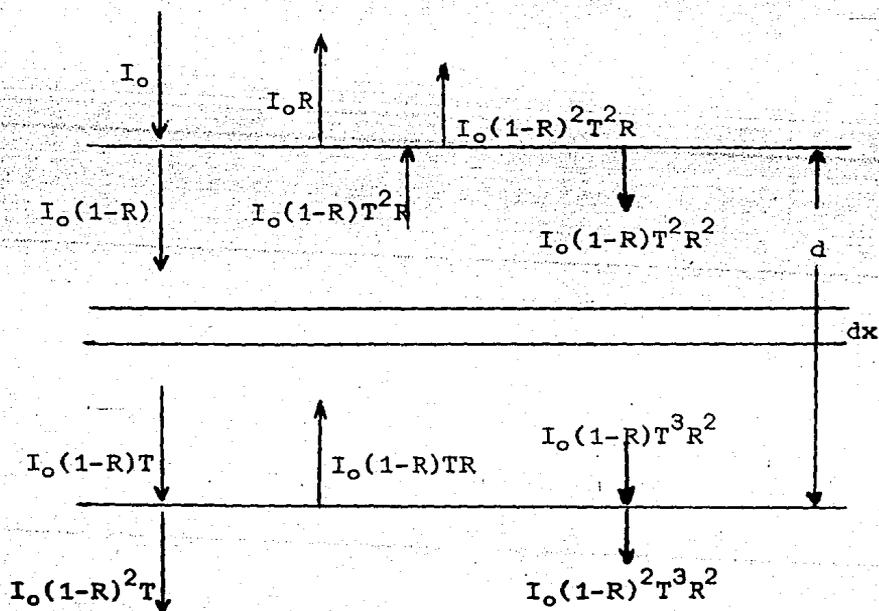


Fig. 21.- Modelo para el análisis de la transmisión y la reflexión de luz en una película delgada.

micamente en portadores libres, o puede recombinarse emitiendo luz o fonones (1); ver fig. 20b.

- c).- La absorción por portadores libres ocurre cuando al iluminar un semiconductor con luz de la frecuencia correspondiente, los electrones de la banda de conducción y los electrones de la banda de valencia semillena pueden transitar de un nivel a otro de la misma banda; la ley de conservación del impulso determina que dichas transiciones solo se efectuen cuando junto con la absorción del fotón, se absorba o emita un fonón; ver fig. 20c.
- d).- La absorción extrínseca es la que da lugar a la ionización o a la excitación de centros de impurezas en el semiconductor; ver fig. 20d y 20d'.
- e).- La absorción de luz por la red tiene lugar cuando esta luz absorbida por el material produce variaciones en la energía vibracional de la red; este mecanismo de absorción es el único que no involucra transiciones electronicas.

Para el análisis del espectro de transmisión óptica, considérese el modelo de película transparente representado en la fig. 21; la cantidad de energía absorbida  $dI$ , por una capa de grueso  $dx$  del material, será proporcional a la intensidad incidente  $I$  y a  $dx$ . Por lo cual, sin considerar la reflexión, se tendrá:

$$dI = -\alpha I dx, \quad (11)$$

donde  $\alpha$  la constante de proporcionalidad, llamada coeficiente de absorción, expresa la cantidad de energía del haz absorbida por la capa de material.

Integrando la expresión 11 se obtiene:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \quad (12)$$

donde  $d$  es el grueso del material y la magnitud  $\alpha$  es característica de cada muestra. A la dependencia de  $\alpha$  con la frecuencia o con la longitud de onda se le llama espectro de absorción.

Sustituyendo  $T$  de la ec. 3 en la ec. 12:

$$T = \exp(-\alpha d). \quad (13)$$

Volviendo al modelo representado en la fig.21, se analizará más en detalle la radiación reflejada y transmitida. Si la intensidad de la radiación incidente normal a la película es  $I_0$ , la intensidad reflejada inicialmente es  $I_0R$ . Una fracción  $I_0(1-R)$  penetra la superficie y se ve reducida a una fracción  $I_0(1-R)T$  después de atravesar la película. Al llegar a la superficie posterior de la película la intensidad  $I_0(1-R)T$ , a su vez, es parcialmente reflejada con una intensidad  $I_0(1-R)TR$ , que llega a la superficie anterior disminuida en un factor  $(1-R)RT^2$  de la intensidad original  $I_0$ . La intensidad penetrante que aumentará la reflexión primaria, es entonces,  $I_0(1-R)^2RT^2$ . Repitiendo el ciclo anterior un número infinito de veces, se tiene que la contribución de todas estas reflexiones (19), será:

$$I_0R^* = I_0R + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_0(1-R)^2}{R} (R^2T^2)^n. \quad (14)$$

Como es claro de sus definiciones  $R$  y  $T$  son menores que la unidad; por lo que el valor de  $I_0R^*$  se reduce a:

$$I_0R^* = I_0R + \left[ \frac{I_0(1-R)^2RT^2}{1 - R^2T^2} \right]. \quad (15)$$

De donde se obtiene la reflexión aparente  $R^*$ :

$$R^* = R \left[ 1 + \frac{T^2(1-R)^2}{1 - R^2T^2} \right]. \quad (16)$$

Por otro lado, si la intensidad incidente es  $I_0$ , la que penetra es  $I_0(1-R)$  y, la que emerge por la superficie posterior es  $I_0(1-R)^2T$ ; entonces repitiendo el ciclo un número infinito de veces y haciendo las mismas consideraciones que en el caso de la reflexión, se tiene que:

$$I_0T^* = I_0(1-R)^2T \sum_{n=0}^{\infty} R^{2n}T^{2n}. \quad (17)$$

Por ser  $R$  y  $T$  menores que la unidad, el resultado anterior se reduce a

$$I_0T^* = \frac{I_0(1-R)^2T}{1 - R^2T^2}. \quad (18)$$

Por lo cual la transmisión aparente  $T^*$ , toma el valor:

$$T^* = \frac{T(1-R)^2}{1 - R^2T^2} \quad (19)$$

De la expresión anterior se sigue que en un experimento en el cual se mide realmente  $T^*$ , como se hace usualmente en las medidas del espectro de absorción, los resultados serían erróneos si se interpretan simplemente como  $T$ . No obstante, ya que en este trabajo no se realizaron medidas de la reflexión, se ha tomado la transmisión aparente  $T^*$  como una aproximación al valor de  $T$ , el cual está dado por la ec. 13, de donde se ha calculado .

La absorción intrínseca en películas de óxido de indio puro y también con impurezas de estaño, ha sido investigada por varios autores. Los resultados de sus investigaciones sugieren que en tal óxido ocurren principalmente las transiciones permitidas directas; es decir, aquellas en las cuales el valor del vector de onda del electrón se conserva (16).

Para tales transiciones, la teoría de la absorción fundamental entre bandas parabólicas simples conduce a la siguiente relación (16):

$$\alpha = C(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (20)$$

donde  $h\nu$  representa la energía del fotón,  $E_g$  a la energía de la banda prohibida y  $C$  es una constante.

Para transiciones permitidas directas, la relación 20 se cumple para un intervalo limitado de energías; como se aprecia en la fig. 22,  $\alpha^2$  depende linealmente de  $h\nu$  en un cierto intervalo; la prolongación de la parte recta de la gráfica hasta cortar el eje de las abscisas, permite determinar  $E_g$ .

En la fig.23 se grafica  $\alpha^2$  vs  $h\nu$  para la muestra IZO(265); como se puede ver, su comportamiento, cercano al borde de absorción, es análogo al mostrado en la fig.22, por lo que es factible suponer que en las películas de IZO, el mecanismo de absorción más relevante es el debido a las transiciones permitidas directas. Por consiguiente es posible determinar gráficamente la anchura de la banda prohibida óptica, en alrededor de 3.0 eV.

Este valor difiere del reportado en la literatura (3) que es de 3.3 eV. La diferencia entre estos valores podría explicarse, posiblemente, por la aproximación (utilizar la ec. 13 en lugar de la 19), mediante la cual se calcula el coeficiente de absorción.

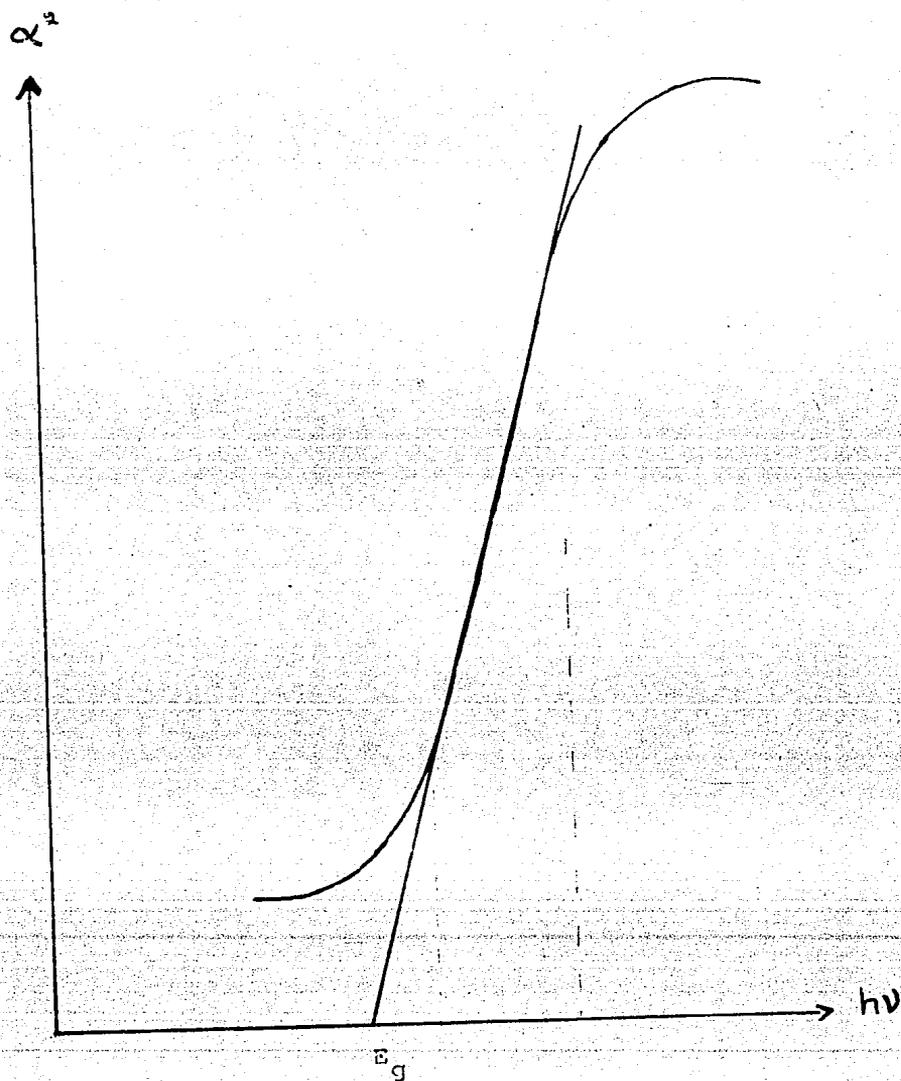


Figura 22.- La dependencia de  $\alpha^2$  respecto de  $h\nu$ , característico de las transiciones directas;  $\alpha^2$  depende linealmente de  $h\nu$  es un reducido intervalo cercano al borde de absorción.- La prolongación de esa recta hasta cortar con el eje de las abscisas permite determinar la anchura de la banda prohibida  $E_g$ .

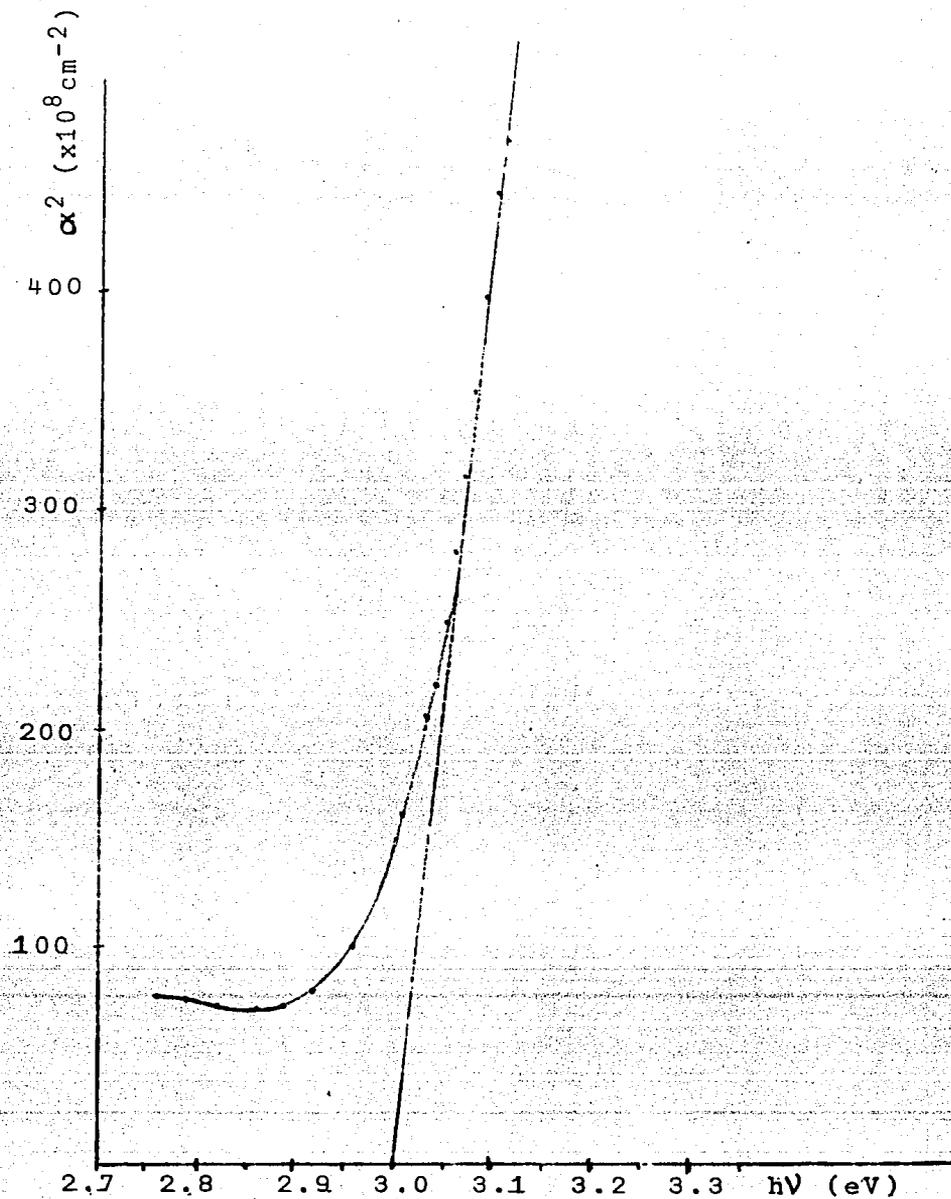


Fig.23 Gráfica de  $\alpha^2$  vs  $h\nu$  correspondiente a la muestra IZO (265). Su comportamiento sugiere absorción intrínseca por transiciones permitidas directas. Se determinó la anchura de la banda prohibida.

### III.3.- PROPIEDADES ELECTRICAS

#### III.3.1.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Los semiconductores están caracterizados por una conductividad eléctrica (asociada con el movimiento de electrones, huecos o ambos) la cual, por un lado es considerablemente menor que la de los metales - (mayor que  $10^4$  (ohm cm) $^{-1}$ ) y por otro, es mucho mayor que la de los aislantes (menor que  $10^{-7}$  (ohm cm) $^{-1}$ ) además de que su conductividad se incrementa con la temperatura. El número de portadores de carga por unidad de volúmen en un semiconductor es, en general mucho menor que el número de átomos por unidad de volúmen.

Como ya se ha dicho, las características semiconductoras se encuentran, por ejemplo, en un material con anchura de banda prohibida de alrededor de 1 eV el cual a temperatura 0°K, es un aislante y conforme se eleva su temperatura, se incrementa la densidad de electrones libres y huecos; esta es la misma para electrones y huecos y así se habla de un semiconductor intrínseco; las propiedades son entonces características del sólido mismo. Las propiedades semiconductoras también pueden ser exhibidas por sólidos que en estado puro son buenos aislantes pero con anchura de banda prohibida de varios eV, cuando están presentes impurezas, las que donan electrones libres a la banda de conducción (impurezas donadoras), o huecos libres a la banda de valencia (impurezas aceptoras).

En las películas de IZO cuya principal aplicación hasta ahora ha sido como contactos conductores transparentes, la conductividad eléctrica es de gran importancia y se requiere que sea la mayor posible.

Para el análisis teórico del mecanismo de conducción eléctrica, supongase una muestra del material como ilustra la fig 24, en una dimensión, se tiene que la diferencia de potencial V aplicada en los extremos de la película, a lo largo de la longitud L, produce un campo eléctrico E dentro de esta con intensidad:

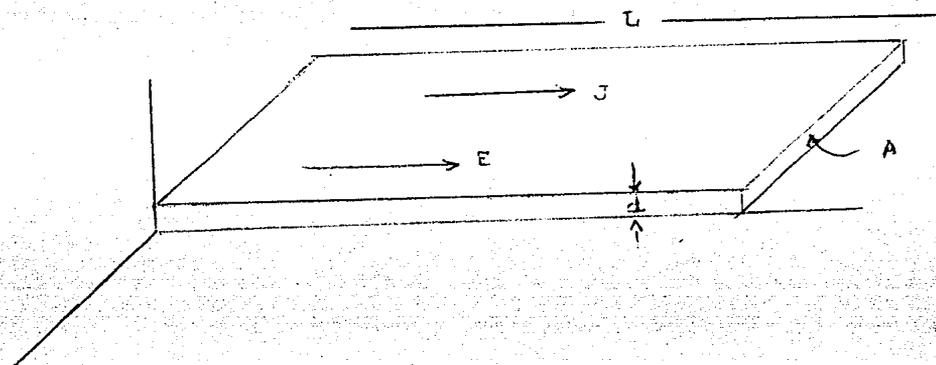


Figura 24.- Esquema de los factores que intervienen en la discusión de la conductividad eléctrica de una película.

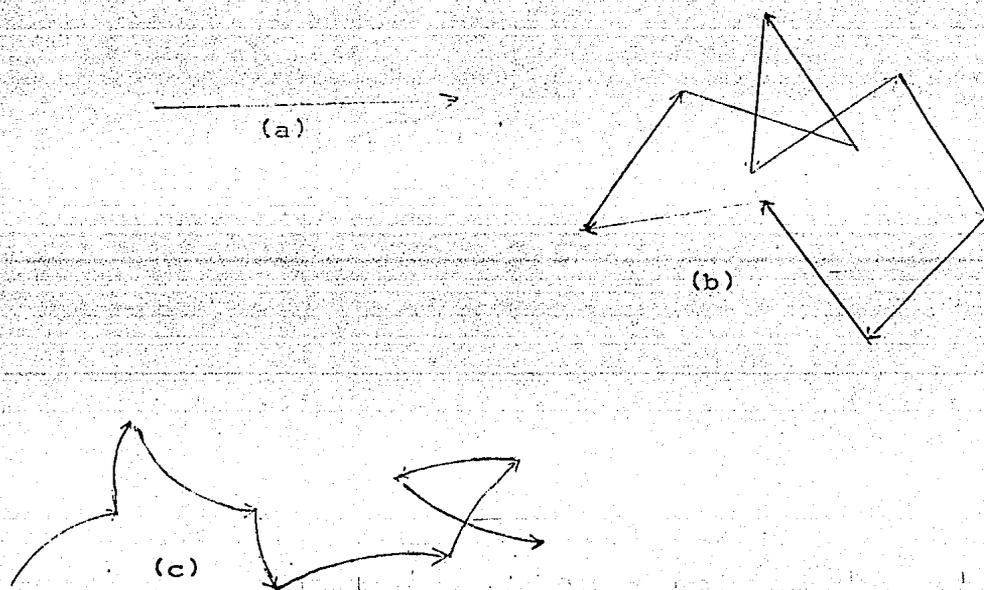


Figura 25.- Representación esquemática del movimiento de un portador de carga, en tres substancias: (a) en un cristal perfecto, (b) en un cristal real, (c) en cristal real con un campo eléctrico.

$$E = V / L. \quad (21)$$

Dependiendo del material involucrado, los portadores de carga pueden ser electrones, huecos o alguna combinación de los dos. Supóngase que los portadores de carga de la muestra pueden ser positivos o negativos y que cada uno lleva una carga  $\pm q$ . El campo eléctrico  $E$  ejerce una fuerza  $F$  sobre cada portador dada por:

$$F = \pm qE. \quad (22)$$

La dirección de la fuerza dependerá de la polaridad del campo eléctrico; ésta fuerza hace que los portadores de carga se muevan paralela o antiparalelamente al campo  $E$  con una velocidad promedio  $\pm(\bar{v})$ . Si  $n$  representa el número de portadores por unidad de volumen, en  $dt$  segundos se transporta una carga  $dq$  a través de la sección transversal de área  $A$ , dada por:

$$dq = (\pm q)n(\pm \bar{v})Adt, \quad (23)$$

se sigue que la corriente  $I$  es:

$$I = dq/dt = nq\bar{v}A, \quad (24)$$

de manera que la corriente es independiente del signo de la carga de los portadores.

Para el caso tridimensional, se tiene la relación:

$$I = J \cdot A. \quad (25)$$

Que para el caso unidimensional y considerando a  $J$  y a  $A$  paralelos, se reduce a:

$$I = JA. \quad (26)$$

Comparando las ecs. 24 y 26 se llega a:

$$J = nq\bar{v}. \quad (27)$$

El campo eléctrico ejerce una fuerza  $F = qE$ ; ésta produce una aceleración  $a$  en cada portador de carga y una reacción inercial  $m^*a$ , donde  $m^*$  es la masa de cada portador; por tanto:

$$qE = m^*a, \quad \text{de donde}$$

$$a = d\bar{v}/dt = qE/m^*. \quad (28)$$

Para obtener la velocidad promedio de los portadores de carga luego de aplicar el campo un tiempo  $t$ , se integra la ec. 28 respecto al tiempo:

$$\bar{v} = qEt/m^*, \quad (29)$$

y la expresión para la densidad de corriente se convierte en:

$$J = (nqt^2/m^*)E. \quad (30)$$

La relación anterior supone que la muestra es un cristal perfecto, la importante consecuencia de esta ecuación es que si todos los núcleos atómicos estuvieran en reposo, la velocidad de los portadores de carga tendería a infinito; lo que conduciría de acuerdo con la ec. 30 a una conductividad infinita.

La causa real de la resistividad debe pues buscarse en las desviaciones de la periodicidad del potencial en el cual se mueven los portadores de carga. Es sobre este concepto que se sustenta la moderna teoría de la conductividad.

Las desviaciones de la periodicidad del potencial que causan la resistividad, pueden deberse a vibraciones de la red o fonones, o a defectos de la red tales como vacancias, átomos intersticiales, impurezas, dislocaciones y fronteras de grano.

Sea cual sea la naturaleza de las imperfecciones, el resultado es la interferencia con el movimiento de los portadores de carga libres. Dicha interferencia, para un material con gran concentración de impurezas, resulta -- principalmente de las colisiones de los portadores de carga con las imperfecciones de la red.

Los portadores de carga son acelerados por el campo eléctrico  $E$  hasta que

experimentan una colisión con alguna imperfección; en ésta, parte 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 adquiere energía del campo E y la transfiere a las imperfecciones. Consecuentemente el movimiento de carga a través de una muestra correspondiente a una corriente eléctrica, genera calor en el material.

Sea  $\tau$  el tiempo promedio entre cada colisión; en la fig 25a se representa el movimiento de los portadores de carga en un cristal perfecto al cual se le aplica un campo E. La aceleración es continua y los portadores se mueven sin colisiones. En la fig 25b se representa el movimiento de los portadores de carga en un cristal imperfecto, con una temperatura distinta de cero absoluto, pero sin campo eléctrico aplicado; 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 un intervalo de tiempo suficientemente largo, es cero, entonces la corriente neta es cero.

La fig 25c representa el movimiento combinado que resulta al aplicar un campo eléctrico, a través de una muestra de un cristal imperfecto. Aquí los portadores de carga son acelerados entre una colisión y otra por el campo. Los portadores de carga poseen dos velocidades componentes, una velocidad debida a la energía térmica del cristal  $v_t$  y otra velocidad debida a la acción del campo eléctrico, llamada velocidad de arrastre  $v_d$ . Aunque debe considerarse que, por ejemplo en las películas de ZnO:In, esta última es cuatro órdenes de magnitud menor que la velocidad térmica  $v_t$  a temperatura ambiente.

Para el caso de un cristal perfecto la velocidad de los portadores debido al campo E, está dada por la ec.29. En el caso de un cristal imperfecto el intervalo de tiempo es específicamente el tiempo promedio entre colisiones debido a que los portadores de carga son acelerados unicamente entre una colisión y otra; entonces

$$\bar{v}_d = qE\tau/m^* \quad (31)$$

sustituyendo la ec.31 en la ec.27:

$$J = (nq^2\tau/m^*)E \quad (32)$$

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

$$\sigma = nq^2\tau/m^*. \quad (33)$$

Combinando las ecs.21 y 26 con la ec.32 se obtiene:

$$I = (nq^2\tau/m^*)AV/L, \quad (34)$$

definiendo la resistencia R como la constante

$$R = (m^*/nq^2\tau)L/A, \quad (35)$$

la ec.34 queda

$$I = V/R. \quad (36)$$

En una gráfica de I vs V la resistencia está representada por el recíproco de la pendiente de la recta resultante.

En términos prácticos lo que se mide son voltajes y corrientes; es por ello que la ec.36 es la relación más común y útil.

Para aplicar voltajes y medir corrientes resultantes en las películas de IZO, se depositaron por evaporación dos electrodos de indio sobre cada muestra. Como ilustra la fig.26, cada muestra se somete a una diferencia de potencial V entre los electrodos separados por una distancia de 1 cm, y un amperímetro A mide la corriente que circula a través del circuito. Se repite para la misma muestra la medición de la corriente para una serie de voltajes diferentes.

La aplicación de contactos eléctricos sobre el material puede dar lugar a dos comportamientos: óhmico y rectificador; se tiene un contacto óhmico si al aplicar una diferencia de potencial a través de la unión, no se intro-

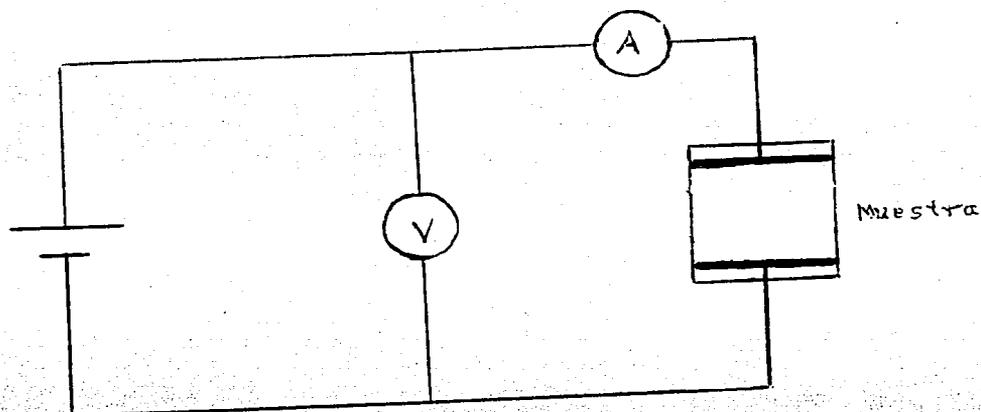


Figura 26.- Diagrama del circuito para medir voltaje y corriente en las muestras.

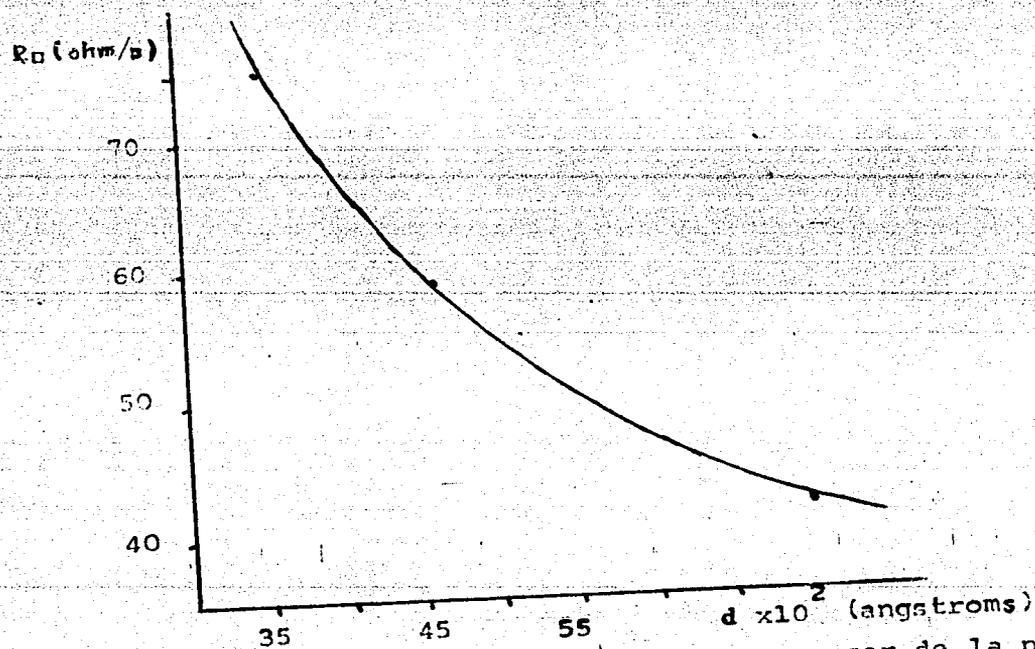


Figura 27.- Gráfica de resistencia de capa vs espesor de la película, manteniendo la conductividad aproximadamente constante.

Tabla V.- Algunas características encontradas en las películas

MUESTRA	d (Angs.)	$\bar{T}$ (%)	$\rho \times 10^{-3}$ (ohm.cm.)	$R_n$ (ohm/ $\square$ )	$\sigma \times 10^2$ (ohm.cm.) <sup>-1</sup>
IZO (455)	3675	83	172.1	52	.058
IZO (355)	3725	86	3.63	108	2.75
IZO (265)	3350	77	1.96	65	5.10
IZO (241)	2125	91	6.33	332	1.58
IZO (242)	3250	90	4.48	153	2.23
IZO (243)	4600	88	2.43	59	4.11
IZO (244)	4875	85	2.74	65	3.65
IZO (215)	4500	91	11.5	287	.869
IZO (225)	7000	92	2.65	42	3.77
IZO (235)	4700	79	2.02	48	4.95
IZO (355)	3800	85	0.5	16	20.0
IZO (355)	3500	89	2.36	75	4.24

que ninguna resistencia al flujo de corriente en ningún sentido de polarización. Un contacto tipo rectificador introduce una resistencia adicional en algún sentido de la polaridad del voltaje (19).

Graficando I vs V es posible por un lado demostrar que los contactos tienen comportamiento óhmico, como lo muestra el hecho de que se obtenga una dependencia lineal entre I y V para ambos sentidos de polaridad; por otro, es posible determinar el valor de la resistencia R como el recíproco de la pendiente de la recta graficada.

Si la longitud entre electrodos L es igual a la anchura a de la película, R solo dependerá de  $\rho$  y del espesor d como:

$$R = \rho/d, \quad (37)$$

en tal caso, se le llama resistencia de capa y se denota por  $R_a$  (ohm/ $\square$ ). En la tabla V se muestran los valores de los parámetros eléctricos para cada muestra; se puede observar que en las muestras IZO(243), IZO(225) e IZO(255) la resistividad se mantiene aproximadamente constante en alrededor de  $2.5 \times 10^{-3}$  ohm·cm; confirmandose la dependencia solamente con el espesor d; ver fig.27.

### III.3.2.- CONDUCTIVIDAD vs PARAMETROS DE DEPOSITO

En las figs.28, 29 y 30 se muestra la dependencia de la conductividad con la temperatura del sustrato  $T_s$ , con el flujo de solución  $F_s$  y con el porcentaje de impurezas de In (%In) respectivamente.

En la gráfica  $\sigma$  vs  $T_s$ , el intervalo de temperatura del sustrato va desde 300°C hasta 380°C; inicialmente se observa un aumento gradual de la conductividad con la temperatura del sustrato alcanzando un máximo a  $T_s$  alrededor de 355°C, luego de lo cual disminuye más o menos con la misma rapidez. La baja conductividad para  $T_s$  por abajo de 330°C podría ser debida a una deficiente cristalización de la película o a que el tamaño de los cristales es pequeño, lo cual repercute en la baja movilidad de los portadores

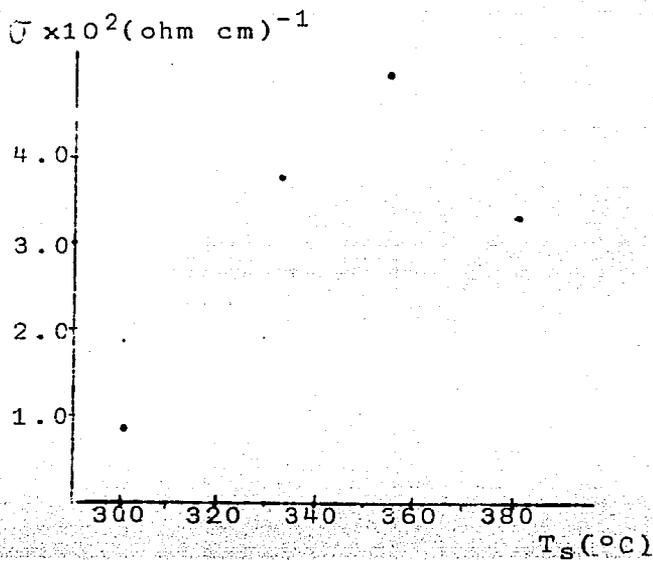


Fig. 28

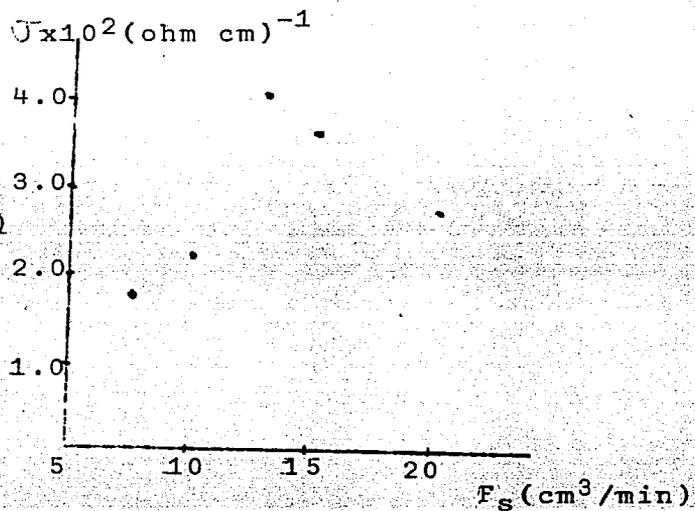


Fig. 29

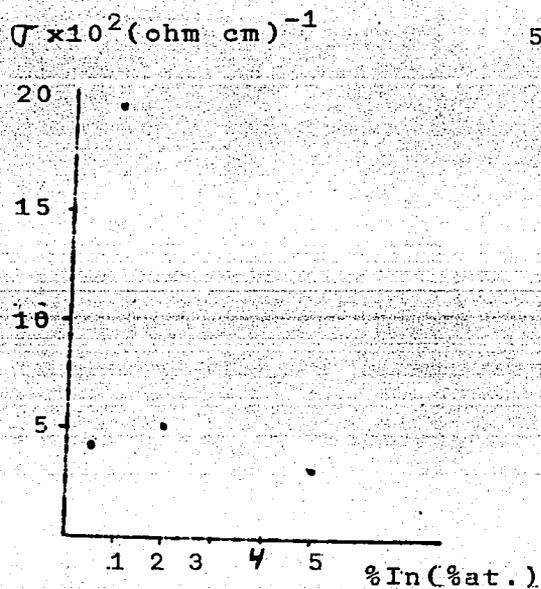


Fig. 30

En las figs. 28, 29 y 30 se muestra la dependencia de la conductividad con los parámetros de depósito  $T_s$ ,  $F_s$  y %In.

de carga. La disminución de  $\sigma$  para temperaturas del sustrato mayores de  $-360^{\circ}\text{C}$  podría ser explicada por una tendencia de la película a mejorar su estequiometría o a la difusión de iones alcalinos desde el sustrato o a ambas (4).

El comportamiento de la conductividad eléctrica en función del flujo de solución  $F_s$ , es un tanto análogo, inicialmente un aumento hasta alcanzar un máximo para un flujo de solución de alrededor de  $14\text{ cm}^3/\text{min}$ , luego empieza a disminuir; el intervalo en el cual se observó tal comportamiento, va desde  $7.6\text{ cm}^3/\text{min}$  hasta  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ .

La tendencia a disminuir la conductividad para flujos de solución mayores de  $13\text{ cm}^3/\text{min}$  posiblemente pudiera explicarse por la existencia en la película de especies sin reaccionar (4).

La fig.30 muestra finalmente, la dependencia de la conductividad eléctrica con la concentración de impurezas de In; ésta como se observa, es con mucho el factor más importante para la conductividad, ya que ligeros cambios en la concentración porcentual de impurezas producen drásticos cambios en la conductividad, cuyo valor más alto medido se encontró para alrededor -- del 1% de In; el intervalo de impurezas investigado fué desde 0.5% hasta 10% de In.

La forma de la dependencia de la conductividad con la concentración de impurezas es análoga a la encontrada en silicio policristalino (22), la cual ha sido explicada en base a un modelo de trampas para los portadores de -- carga en las fronteras de grano (23), cuya discusión rebasaría los alcances de este trabajo.

### III.4.- FIGURA DE MERITO

En los contactos conductores transparentes y en general en todas las aplicaciones de los conductores transparentes, se busca optimizar los parámetros ópticos y eléctricos de las películas. Dependiendo del dispositivo que requiere el contacto transparente, la transmisión óptica y la conducción eléctrica del contacto deberán exceder ciertos valores mínimos. Aunque idealmente ambos parámetros deberían ser tan grandes como fuera posible, su interrelación particular excluye, en la mayoría de los casos, que se alcancen simultáneamente máxima transmisión y conducción eléctrica.

Las propiedades ópticas y eléctricas de un recubrimiento conductor transparente quedan mejor caracterizadas por la resistencia de capa  $R_0$  dada por la ec.37 y la transmisión óptica  $T = I_t/I_0$  dada por la ec.13.

A fin de comparar la eficacia de los materiales conductores transparentes, ha sido propuesta (24) la función figura de mérito  $\phi_m$  de la manera siguiente:

$$\phi_m = T/R_0, \quad (38)$$

que de acuerdo con las ecs.37, 13 y recordando que  $P = 1/\sigma$ , se transforma en:

$$\phi_m = \sigma d \exp(-\alpha d). \quad (39)$$

Para una película con  $\alpha$  y  $\sigma$  conocidas, la función  $\phi_m$ , depende solamente del espesor de la película y alcanza un valor máximo para  $d_{\max} = 1/\alpha$ . Pero esta función no es muy adecuada para valorar un contacto transparente, ya que el espesor  $d_{\max}$  donde  $\phi_m$  se optimiza, es tan grande que la transmisión se ve reducida al 37%, como se puede ver sustituyendo  $d_{\max} = 1/\alpha$  en la ec. 13; la función así definida da mayor peso a  $R_0$  que a la transmisión  $T$ .

Un buen equilibrio entre  $T$  y  $R_0$  puede ser alcanzado definiendo (20) una nueva figura de mérito de la manera siguiente:

$$F_m = (T)^x / R_0, \quad (40)$$

con  $x$  mayor que 1; sustituyendo de las ecs.37 y 13:

$$F_m = \sigma d \exp(-\alpha x d), \quad (41)$$

cuyo valor máximo, suponiendo  $\alpha$  y  $\sigma$  conocidas, se encuentra igualando a cero su derivada respecto al espesor, para:

$$d_{\max} = 1/x\alpha \quad (42)$$

Generalmente para contactos conductores transparentes, se requiere (1) una transmisión del 90% y una resistencia de capa de 10 ohm/ $\square$ , por lo que se escoge el valor  $x=10$ , con el cual la figura de mérito  $F_m$  se optimiza para el espesor  $d_{\max} = 1/10 \alpha$  y para una transmisión del 90%:

$$F_m = \sigma d \exp(-10 \alpha d) \quad (43)$$

$$d_{\max} = 1/10 \alpha \quad (44)$$

Sustituyendo de la ec.44 en la ec.13 se obtiene la transmisión para el espesor máximo:

$$T = \exp(-1/10) = .90 \quad (45)$$

En la tabla VI se presentan los valores de  $d_{\max}$  que maximizan  $F_m$  para cada muestra, así como el valor obtenido para  $d$  de la sección III.2.2, y el coeficiente de absorción calculado a partir de la ec13 utilizando  $T$  en el intervalo de longitudes de onda 800 - 400 nm; en esa región (lejos del borde de absorción: la región de transición brusca de la película de la transparencia a la opacidad) es donde se tendrá el valor más pequeño para el coeficiente de absorción y de acuerdo con la ec.44 el valor más grande para  $d_{\max}$ ; cabe aquí referirse a la consideración acerca de la reflexión hecha en la sección III.2.3 para calcular el valor de  $\alpha$ .

El valor óptimo del espesor es aquél que permite tener la menor resistencia de capa posible, manteniendo aún una transmisión del 90% en la película. Como puede observarse en la tabla VI, la mitad de las películas tienen espesores óptimos por arriba del valor real, por lo que se podría aumentar aún el espesor, reduciendo así la resistencia de la película, y manteniendo la transmisión del 90%. En la otra mitad de las muestras, la disminu--

Tabla VI.- Valores de  $d$  que maximizan la figura de mérito  $F_m$  y los valores obtenidos en la sección III.2.3. para diversas muestras.

MUESTRA	$d$ (Angstroms)	$d_{max}$ (Angstroms)	$\bar{T}$ (%)	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )
IZO (455)	3675	1977	83	$5.07 \times 10^3$
IZO (355)	3725	2469	86	4.05 "
IZO (265)	3350	1282	77	7.9 "
IZO (241)	2125	3436	94	2.97 "
IZO (242)	3250	3086	90	3.21 "
IZO (243)	4600	3597	88	2.78 "
IZO (244)	4875	3003	85	3.33 "
IZO (215)	4500	4761	91	2.1 "
IZO (225)	7000	3402	92	1.19 "
IZO (235)	4700	1890	78	5.29 "

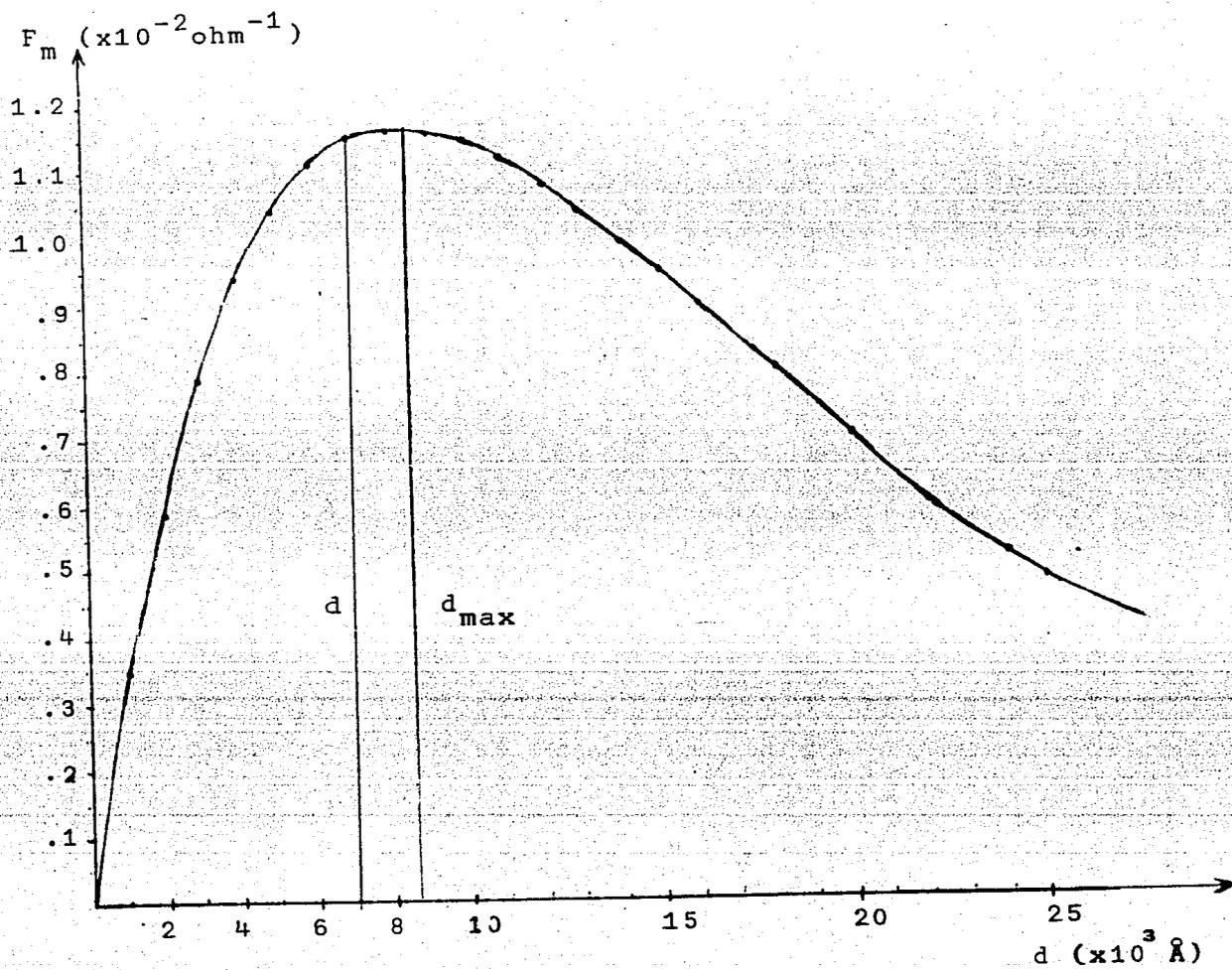


Fig. 31 Figura de mérito  $F_m$  en función del espesor  $d$  para la muestra IZO(225). Se ilustran el espesor real  $d$  y el espesor teórico máximo  $d_{\text{max}}$

ción de la resistencia de capa redonda en una reducción en la transmisión. La fig. 31 muestra el comportamiento de la figura de mérito en función del espesor  $d$  para la muestra IZO(225). La diferencia encontrada entre el espesor teórico  $d_{max}$  y el espesor real  $d$ , puede atribuirse a que todavía es posible, bajo el criterio de la figura de mérito, aumentar el espesor de la película, y reducir la resistencia de capa, manteniendo el alto valor de la transmisión.

Pero de ningún modo la figura de mérito es el único criterio para seleccionar el material más apropiado para una cierta aplicación, sino que se deben considerar además tanto factores técnicos como económicos. Existen muchas aplicaciones en las que la transparencia es mucho más importante que la conductividad eléctrica; por ejemplo, los fotoconductores usados en vidicons de cámaras de televisión. En otras clases de dispositivos, la transparencia debe sacrificarse para obtener máxima conductividad, por ejemplo, en los despliegues visuales de cristal líquido. Aquellas aplicaciones que requieren conductividad y transparencia que sean intermedias a los casos descritos, tales como los contactos conductores en celdas solares, son en donde la figura de mérito adquiere importancia (por lo menos así definida).

Actualmente la reflexión infrarroja de los óxidos, la cual se relaciona con la conductividad eléctrica, no es tan alta como la de los metales nobles; pero una combinación de avances en la tecnología de depósito de óxidos y el costo creciente de los metales nobles, podría abrir fácilmente la posibilidad de aplicaciones de varias clases de vidrios con recubrimientos de óxidos para aislamiento térmico.

Como puede apreciarse en la tabla V, las películas de IZO poseen porcentajes de transmisión en el visible y resistencia de capa adecuados para contactos conductores transparentes. La resistencia de capa, que se encuentra en el intervalo de 16 - 332  $ohm/\square$ , podría quizás reducirse aún más aumentando el espesor de las películas y guiándose por los resultados aquí obtenidos en lo que respecta a los valores óptimos de los parámetros de depósito.

## CONCLUSIONES

La necesidad de revestimientos con baja resistividad así como con alta transmisión en la región visible del espectro, ha conducido al desarrollo de diversas técnicas de depósito, cada una con sus propios méritos y desventajas.

La elaboración de contactos conductores transparentes de IZO por el método de rocío pirolítico presenta algunas ventajas con respecto a otros métodos, entre estas se encuentran: el bajo costo de producción de las películas, el bajo costo relativo del equipo empleado para esta técnica, la posibilidad de producir en grandes cantidades, y con rapidez, películas de aceptable calidad, la disponibilidad en el mercado de los productos y materiales empleados, así como la nula o escasa toxicidad de los reactivos, sencillez en el procedimiento, etc.

Algunas de las desventajas que este método presenta son: la gran variedad de factores que influyen en la producción de las películas, en donde se incluyen condiciones de no equilibrio termodinámico, que a su vez, determinan que las condiciones experimentales en que se efectúa el proceso sean difícilmente reproducibles, cosa que influye en las características de cada película, las que aún no ha sido posible estandarizar. Se tiene que decir en descargo, que estas desventajas no son privativas del método de rocío pirolítico, sino que se extienden a la mayoría de los métodos para producir películas y que las propiedades de éstas dependen en gran medida del método utilizado para producir las, debido a que en cada método los factores que influyen son diferentes, así como los factores que se controlan.

Con respecto a la estructura, todas las películas investigadas por difracción de rayos X preservan la estructura tipo wurtzita del ZnO puro, salvo que en las películas de IZO el eje  $c$  de la celda hexagonal no es perpendicular al plano de la película, como para las películas de ZnO puro, sino que presenta una cierta inclinación como es sugerida por el

hecho de el pico de mayor intensidad de difracción corresponda en el -- ZnO puro a la familia de planos (002), mientras que en las películas de IZO corresponde a la familia de planos (101), inclinación que probablemente sea debida a las impurezas de In incorporadas en la película.

El alto valor de la transmisión en las películas indica que la reflexión y la absorción son pequeñas en la región visible. Pero en el ultravioleta se ve reducida a cero, indicando que en esa región los fenómenos de reflexión y absorción se tornan dominantes. El comportamiento del coeficiente de absorción respecto a la energía  $h\nu$  de los fotones sugiere que el mecanismo de absorción principal en el visible, es debido a las transiciones permitidas directas, siendo posible por tanto determinar el valor de la banda de energías prohibidas en alrededor de 3.0 eV, el cual difiere del valor generalmente aceptado de 3.3 eV; esta diferencia podría deberse al error introducido en el cálculo del coeficiente de absorción por medio de una aproximación ya que no se realizaron mediciones de la reflexión.

Se concluye también que las propiedades ópticas no son fuertemente afectadas por las condiciones de depósito. El flujo de solución es el parámetro que menos afecta la transmisión óptica, le sigue la concentración de impurezas, finalmente la temperatura del sustrato que produce variaciones en la transmisión de alrededor del 15%.

El espesor de las películas depende del flujo de solución y de la temperatura del sustrato; la mayor rapidez de crecimiento de las películas se alcanzó a una temperatura del sustrato alrededor de 340°C y un flujo de solución de alrededor de 14 cm<sup>3</sup>/min.

La conductividad eléctrica se ve fuertemente dependiente del flujo de solución, de la temperatura del sustrato y del porcentaje de impurezas de In, siendo este último el que más notables variaciones a la conductividad produce; esto podría explicarse suponiendo que el In actúa como impureza sustitucional de Zn, aportando electrones para la conducción (17).

Que la conductividad disminuya de nuevo para mayores concentraciones de impurezas posiblemente se pueda explicar por las distorsiones en la red -- producidas inevitablemente por el gran número de impurezas, distorsiones que reforzarían los mecanismos de dispersión, tales como dispersión por fonones y dispersión por impurezas ionizadas, que se traducen en una reducción en la movilidad (17); o quizás suponiendo la existencia de trampas para los portadores de carga en las fronteras de grano (4).

Utilizando la figura de mérito se evaluaron las características más importantes que posee un contacto conductor transparente; así se concluyó que las películas de IZO tienen amplias aplicaciones potenciales: como fotoductores usados en vidicons de cámaras de televisión, en despliegues visuales, etc.

No existen panaceas en este campo, ni materiales o procesos "óptimos" pues to que las diferencias, ventajas y desventajas entre los diversos procesos para producir películas por término medio se contrarrestan, de manera que no solo el material sino también el método deben escogerse de acuerdo a la aplicación concreta.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. J. Dekker, Solid State Physics, Macmillan Press, London (1981).
- 2.- J. P. McKelvey, Física del Estado Sólido y de Semiconductores, Limusa, México (1976).
- 3.- P. Drude, The Theory of Optics, Longmans Green, New York (1939).
- 4.- R. Eisberg, R. Resnick, Física Cuántica, Limusa, México (1979).
- 5.- A. Beiser, Perspectives of Modern Physics, McGraw-Hill, Tokio (1981).
- 6.- K. V. Shalíмова, Física de los Semiconductores, MIR, Moscú (1975).
- 7.- M. J. Karapetiants, S. I. Drakin, Estructura de la Materia, MIR Moscú (1979).
- 8.- K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, New York (1969).
- 9.- J. A. García Macedo, Efectos de la Radiación X en Halogenuros Alkali- nos con Impurezas Divalentes, Tesis Doctoral, Fac. Ciencias, UNAM (1983).

## REFERENCIAS

- 1.- M. García H., Caracterización de Películas de Oxido de Indio-Estaño, Elaboradas por Rocío Piroclítico, Tesis de Licenciatura en Física, Fac. Ciencias UNAM (1985).
- 2.- E. Shanti, A. Banerjee and K. L. Chopra, Thin Solid Films, 88 93(1982).
- 3.- J. Aranovich, A. Ortíz and R. H. Bube, J. Vac. Sci. Technol. 16(4), 994 (1982).
- 4.- S. Major, A. Banerjee, K. L. Chopra, Thin Solid Films, 108 333 (1983).
- 5.- Z. M. Jarzebski, Oxide Semiconductors, Pergamon Press, Oxford and New York, pp 228-239 (1973).
- 6.- G. Heiland, E. Mollwo, Solid State Physics, 8 193 (1959).
- 7.- F. Seitz, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York (1940), pp 75.
- 8.- W. R. Runyan, Semiconductor Measurements and Instrumentation, McGraw-Hill, New York, (1975) pp 21-54, 165-169.
- 9.- J. L. Vossen, Physics of Thin Films, 9 1-77 (1977).
- 10.- J. W. Webb et al., Appl. Phys. Lett. 39 640 (1981).
- 11.- D. E. Brodie et al., Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf. San Diego CA, January 7-10, IEEE, New York, 468 (1980).

- 12.- A. P. Roth, D. F. Williams, J. Appl. Phys. 52 6685 (1981).
- 13.- K. L. Chopra, S. Major, D. K. Panya, Thin Solid Films, 102 1-46 (1983).
- 14.- A. P. Roth D. F. Williams, J. Appl. Phys. 52 11 (1981).
- 15.- A. W. Lehmann, R. Widmer, J. Appl. Phys. 44 3868 (1973).
- 16.- Z. M. Jarzebski, Phys. Stat. Sol. (a), 71 13-41 (1982).
- 17.- A. L. Dawar, J. C. Joshi, J. of Materials Sci. 19 1-23 (1984).
- 18.- K. L. Chopra et al., Phys. of Thin Films, 12 167- 235 (1982).
- 19.- A. Ortíz, Estudio y Caracterización de Películas Delgadas de CdS, Tesis de Maestría en Física, Fac. Ciencias UNAM (1977).
- 20.- G. Haacke, J. Appl. Phys. 47 4086 (1976).
- 21.- J. H. Morgan, D. E. Brodie, Can. J. Phys. 60 1387 (1982).
- 22.- J. Y. W. Seto, Appl. Phys., 46 247 (1966).
- 23.- J. Orton, M. J. Powel, Rep. Prog. Phys., 43 1265 (1980).
- 24.- D. B. Fraser, H. D. Cook, J. Electrochem. Soc. 119 1368 (1972).