

58  
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**PROPIEDADES OPTICAS Y ELECTRICAS  
DE PELICULAS DELGADAS DE ZnO  
ELABORADAS POR SILAR**

**TESIS PROFESIONAL**

Que para obtener el título de FÍSICO  
presenta

MIGUEL ROBLES PEREZ

**FALLA DE ORIGEN**

México D.F.

1991



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

# INDICE

---

## INTRODUCCION

1

## CAPITULO I. TECNICAS QUIMICAS DE DEPOSITO DE PELICULAS DELGADAS.

I.1	INTRODUCCION	1
I.2	DEPOSITO POR BAÑO QUIMICO	1
I.3	DEPOSITO POR ROCIO PIROLITICO	5
I.4	DEPOSITO ELECTROQUIMICO	10
I.5	TECNICAS DE DEPOSITO SOL-GEL	13
I.6	TECNICA DE ADSORCION IONICA POR INMERSIONES SUCESIVAS (SILAR)	13
I.7	PROPIEDADE FISICAS DEL ZnO	14
I.8	JUSTIFICACION	15

## CAPITULO II. PROPIEDADES FISICAS DE LAS PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS.

II.1	INTRODUCCION	17
II.2	CONCEPTOS BASICOS	18
II.3	PROPIEDADES ELECTRICAS	23
II.4	PROPIEDADES OPTICAS	29
II.5	FOTOCONDUCTIVIDAD	36

## CAPITULO III. DETALLES EXPERIMENTALES.

III.1	DEPOSITO DE ZnO POR SILAR	37
III.2	MEDICION DEL ESPESOR	39
III.3	MICROSCOPIA Y CARACTERIZACION OPTICA	39
III.4	CARACTERIZACION ELECTRICA	40
III.5	TRATAMIENTOS TERMICOS POSTDEPOSITO	46
III.6	PRECISION DE LOS DISPOSITIVOS DE MEDICION	49

## **CAPITULO IV. CARACTERIZACION OPTOELECTRONICA.**

<i>IV.1</i>	<i>PROPIEDADES FISICAS Y PARAMETROS DE PREPARACION</i>	<i>50</i>
<i>IV.2</i>	<i>PROPIEDADES FISICAS Y TRATAMIENTOS TERMICOS</i>	<i>66</i>

## **CAPITULO V. SUMARIO Y CONCLUSIONES.**

<i>V.1</i>	<i>SUMARIO DE RESULTADOS</i>	<i>79</i>
<i>V.2</i>	<i>CONCLUSIONES</i>	<i>80</i>
<i>V.3</i>	<i>POSIBLES APLICACIONES</i>	<i>81</i>
<i>V.4</i>	<i>TRABAJOS FUTUROS</i>	<i>82</i>

<b>REFERENCIAS</b>	<b>83</b>
--------------------	-----------

# INTRODUCCION

---

Las diversas manifestaciones de la crisis ambiental provocada por el desarrollo industrial, basado en la explotación irracional de los recursos naturales, ha abierto la posibilidad de que la ciencia cuestione dicho "desarrollo" así como su organización productiva. Dado que la ciencia es motor de progreso, toca a ésta lograr un equilibrio entre el adelanto tecnológico y la preservación de los ecosistemas naturales. Estas inquietudes se han manifestado en la ciencia de los materiales; ella ha impulsado la investigación, desarrollo y optimización de dispositivos que permiten aprovechar fuentes alternas de energía, preservar a la naturaleza y reorientar el desarrollo industrial. Tal es el caso de las celdas fotovoltaicas, pues estas, permiten transformar de manera directa la energía solar en electricidad sin modificar el entorno natural.

Las celdas fotovoltaicas requieren de la construcción de una unión entre materiales semiconductores con ciertas características especiales: se requiere a) semiconductores que absorban luz creando cargas positivas (+) y negativas (-) en exceso con respecto a su concentración en equilibrio, b) que estas cargas sean separadas por efecto de un campo eléctrico interno y c) un material que colecte y distribuya esta carga en forma externa. En este sentido las investigaciones se enfocan primero a la búsqueda de materiales que absorban luz visible; segundo a la creación de uniones rectificantes y finalmente a examinar materiales que funcionen como contactos.

Por otra parte la física de películas delgadas, también de desarrollo reciente, ha colaborado demostrando que los efectos deseados pueden generarse creando uniones de materiales muy delgadas, obteniéndose resultados excelentes a costos muy inferiores, dada la poca cantidad de material requerida para construirlos. Por esta razón el estudio de las técnicas de depósito de películas delgadas se constituye como fundamental. Las investigaciones en este campo no están limitadas a una área específica de la ciencia, pues un proceso de depósito involucra fenómenos cuya comprensión es más sencilla desde un enfoque químico, y su aplicación requiere de un conocimiento técnico poco común en el científico puro. Este hecho constituye un reto para un físico recién egresado y lo estimula a adentrarse en un marco de investigación multidisciplinaria.

Muchas técnicas de depósito y multitud de materiales han sido estudiados, la mayoría en los países más industrializados. Por esta razón las técnicas más utilizadas para la construcción de celdas

fotovoltaicas de eficiencia aceptable (10%) requieren de alta tecnología de producción, la cual difícilmente es disponible en países de bajo desarrollo económico. En los países como el nuestro es necesario la búsqueda e investigación de técnicas de bajo costo e inversión tecnológica para la construcción futura de celdas económicas.

Si planteamos el problema de obtener un sólido (no necesariamente en película) que presente ciertas propiedades físicas para una aplicación específica, es necesario tomar en cuenta que el proceso de depósito determina fuertemente las características del material producido. Por esta razón es necesario recurrir a la información disponible sobre las diferentes técnicas de depósito enfocándose a la correlación entre parámetros de crecimiento y propiedades físicas. Si esta información no existe para un material dado, el desarrollo tecnológico que se busque se verá obstaculizado. En el presente trabajo se pretende lograr esta correlación, para una técnica poco investigada en México, conocida con el nombre de adsorción iónica por inmersiones sucesivas (SILAR\*), usada, en nuestro caso, para producir ZnO.

La elección del ZnO como sujeto de estudio no es arbitraria, pues se trata de un material con múltiples aplicaciones en uniones semiconductoras y principalmente en celdas fotovoltaicas, las cuales nos interesan de sobremanera. Además las técnicas que comúnmente se usan para producirlo requieren de tecnologías sofisticadas y alto consumo energético, tal y como se discutirá más adelante.

En general un proceso de depósito de películas delgadas involucra tres pasos:

- 1) *Creación de una especie atómica, molecular o iónica que constituye la materia a depositar.*
- 2) *Transporte de la especie a través de un medio.*
- 3) *Condensación en un sustrato.*

Dependiendo de la forma en que se creen las especies es posible hacer una subdivisión, la cual es citada por Chopra et al. (1983), tomando en cuenta si la especie se presenta como vapor, originado física (por evaporación o espurreo) o químicamente, o bien si el crecimiento se hace utilizando una solución y provocando reacciones químicas o electroquímicas, resultando los siguientes tipos:

- 1) *Depósito por vapor físico DVF (PVD).*
- 2) *Depósito por vapor químico DVQ (CVD).*
- 3) *Crecimiento químico en solución.*

#### 4) Depósito electroquímico DEQ (ECD).

#### 5) Técnicas híbridas.

Las técnicas ubicadas en los puntos 3) y 4) son las que ocupan nuestro interés ya que son las que requieren menos tecnología de control y su aplicación en un laboratorio es muy simple. Estas características las colocan como posibles técnicas económicas de producción industrial. El desarrollo del depósito SILAR, ubicado dentro del crecimiento químico en solución, por las razones mencionadas es en nuestro país de especial interés.

Para poder elaborar celdas solares de buena eficiencia es de gran importancia el estudio básico de las propiedades y características de las películas producidas. Esto es con la finalidad de conocer los factores que han de controlarse en su fabricación, por lo que el objetivo del presente trabajo es el de implantar la técnica SILAR para elaborar al ZnO, medir y correlacionar las propiedades optoelectrónicas en función de los parámetros de depósito.

El ZnO producido por SILAR tiene la característica de crecer en forma policristalina; esto complica su modelación teórica, sin embargo el punto de partida de las teorías de los policristales está en el conocimiento de los modelos para cristales ideales y en los conceptos generados por estos.

Por otra parte el óxido de zinc que se ha obtenido por técnicas ya optimizadas presenta una conductividad eléctrica muy alta, esto aunado al hecho de que es transparente a la mayor parte del espectro de luz solar, ha posibilitado su uso como contacto transparente en celdas solares. Sin embargo no es el único uso que puede dársele en éstas, su aplicación como componente n en celdas de heterounión de alta eficiencia es frecuente y por tanto desde este punto de vista su investigación es muy importante. Las propiedades del ZnO obtenido por SILAR presentan características que lo diferencian del obtenido por otras técnicas, la baja conductividad eléctrica y su alta fotoconductividad son los comportamientos más notables. Estas propiedades dificultan su aplicación inmediata por lo que es necesario modificarlas para lograr las aplicaciones deseadas. Existen diferentes formas de modificar las propiedades eléctricas de los materiales policristalinos, las más importantes son la introducción de impurezas que aporten cargas a la conducción o bien tratamientos térmicos que modifiquen a las fronteras intercrystalinas. La aplicación de diferentes tratamientos térmicos se encuentra contemplado dentro de nuestra investigación.

Todo lo anterior me permite establecer que entender la técnica SILAR, valorarla y caracterizar al ZnO producido mediante ésta, así como probar tratamientos térmicos que ayuden a favorecer las aplicaciones mencionadas, me llevará a obtener el objetivo de mi trabajo.

En el capítulo I se incluye una introducción a las principales técnicas químicas de producción de películas delgadas semiconductoras, esto con el fin de ubicar a la técnica SILAR como una de ellas destacando sus ventajas y desventajas con el fin de justificar la investigación. Los procesos

examinados son: baño químico, rocío pirolítico, depósito electroquímico, depósito Sol-Gel y la propia técnica SILAR, destacándose las propiedades físicas reportadas para películas de ZnO.

El capítulo II es una revisión de la teoría básica de los semiconductores, planteada con la finalidad de entender y fundamentar los conceptos usados para la caracterización optoelectrónica de un material. De esta manera se examinan brevemente los diferentes modelos cuánticos que describen a un cristal así como el tratamiento teórico para relacionarlos con las diferentes propiedades ópticas y de transporte electrónico.

El capítulo III consiste en la descripción detallada de los sistemas de medición usados para el depósito de ZnO y su caracterización optoelectrónica, poniendo énfasis en el sistema de adquisición, control y procesamiento automático de datos optoelectrónicos. Dicho sistema permite obtener las respuestas eléctricas a diferentes estímulos como es a la luz y a la temperatura. Así mismo los equipos utilizados ocupados para tratar térmicamente a las muestras en vacío y atmósfera abierta son descritos en forma general.

En el capítulo IV se exponen los resultados obtenidos, así como la discusión generada a partir de estos. El ZnO depositado por SILAR presentó una conductividad muy baja y con gran sensibilidad a la luz. Los tratamientos térmicos muestran la posibilidad de aumentar su conductividad en varios ordenes de magnitud. Todo lo anterior coloca a este material como un buen candidato para aplicaciones solares.

Finalmente en el capítulo V se resumen los resultados más importantes así como las conclusiones al trabajo experimental. También son expuestas algunas posibles aplicaciones y las perspectivas de investigación futuras.

Este trabajo se realizó con la esperanza de que los resultados obtenidos colaboren, aunque sea de manera mínima, en la solución de una crisis que pone en peligro la sobrevivencia del género humano sobre el planeta Tierra.

## TECNICAS QUIMICAS DE DEPOSITO DE PELICULAS DELGADAS.

### I.1 INTRODUCCION.

Para tener una idea general de las técnicas de elaboración de películas delgadas, en este capítulo se presenta, en forma elemental, técnicas de elaboración mediante procesos químicos con el fin de ubicar a la técnica SILAR como un depósito químico de extraordinaria simplicidad, útil para la obtención de óxidos metálicos.

Con este objetivo comenzaremos exponiendo las diferentes técnicas químicas que permiten depositar, entre otros materiales, a los óxidos metálicos, y en particular al óxido de zinc, describiendo los aspectos químicos o físicos que en ellas intervienen. Las técnicas a las que le prestaremos mayor atención son las que podríamos agrupar dentro de las categorías de crecimiento químico en solución y depósito electroquímico, las cuales son menos riesgosas que las técnicas de vapor químico, pues estas utilizan materiales de toxicidad muy alta y de fácil detonación.

Todas las técnicas que se examinarán tienen la característica de obtener la especie atómica/molecular/iónica a partir de una solución acuosa, realizando el transporte físicamente en algunas y químicamente en otras, para finalmente, condensarse en un sustrato mediante una reacción química.

### I.2 DEPOSITO POR BAÑO QUIMICO.

La técnica de depósito por baño químico es una de las más antiguas, encontrando sus primeras aplicaciones en la obtención de espejos de plata utilizando soluciones acuosas de  $\text{AgNO}_3$  (Lowenhen 1978, Campbell 1970). La ventaja de esta técnica radica en la sencillez y la economía con que se pueden obtener películas de alta calidad, incluso en áreas grandes, lo que abre las puertas a su producción industrial.

Usando la técnica de baño químico es posible obtener películas de una gran cantidad de materiales tanto metálicos como semiconductores; su aplicación más común actualmente es en la obtención de películas semiconductoras de calcogenuros, es decir, de compuestos que contienen elementos del grupo VI (calcogenos) de la tabla periódica, incluyendo al ZnO. Su desarrollo data de los años treinta cuando Brückman (1933) obtiene películas de sulfuro de plomo por este método y posteriormente se ha adaptado y optimizado para otros compuestos (Nair et al., 1988, 1989, 1990, 1991).

**PRINCIPIOS BASICOS.-** El crecimiento de una película en baño químico se hace básicamente modificando el proceso de precipitación de un calcogenuro insoluble en una solución acuosa de una sal metálica. Para entender el proceso de precipitación dentro de una solución es necesario comprender el concepto de producto iónico y aceptar el principio de producto de solubilidad.

Cuando es disuelto un electrolito en agua, éste se separa en iones positivos y negativos; el producto iónico (PI) de esta solución será el producto de las concentraciones de los iones de cada elemento. Si la temperatura se mantiene constante, es posible disolver material hasta un punto de saturación; más allá de éste se efectúa una precipitación. De hecho si nosotros tenemos el material sólido dentro del agua, este se disuelve por sí solo hasta el punto de saturación y no más. Lo que sucede entonces es que el producto iónico aumenta hasta un valor de equilibrio y si este es excedido, tenderá a disminuir precipitando; al valor que toma el PI en equilibrio se le llama producto de solubilidad (PS). El principio del producto de solubilidad nos dice que si PI es diferente de PS entonces el sistema tiende a modificarse hasta que se alcance la igualdad  $PI = PS$ .

El valor de PS para una solución puede determinarse teóricamente a partir de un análisis de la termodinámica de equilibrio de la solución, pero usualmente su determinación es experimental.

Para lograr el crecimiento de una película delgada, sobre un sustrato inmerso en una solución, se necesita formar un precipitado de un calcogenuro a partir de una reacción química, lo cual complica el problema. Si tenemos una solución en equilibrio de una sal metálica y agregamos un

**TABLA I.1**  
**Agentes complejos de uso común.**

ION	AGENTE COMPLEJO
Ag <sup>+</sup>	CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , Cl <sup>-</sup>
Cd <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , Cl <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , EDTA
Co <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
Cu <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> , Cl <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , EDTA
Hg <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> , Cl <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , EDTA
Mn <sup>2+</sup>	C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , EDTA
Ni <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , EDTA, NH <sub>3</sub>
Pb <sup>2+</sup>	EDTA, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>
Sn <sup>2+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>
Zn <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , EDTA, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>

compuesto que contenga al calcógeno en el agua, el desequilibrio causado en la solución puede, si la proporción es la adecuada, provocar que el PI de ésta exceda a su PS, formándose el precipitado, favoreciendo así la formación eventual del calcógeno. Sin embargo, esta precipitación no es controlada por lo que es necesario agregar otros componentes que aseguren la formación por medio de una reacción ión por ión; a estas compuestos se les llama *agentes complejos*. La tabla I.1 muestra algunos de los agentes complejos que han sido encontrados para los diferentes iones metálicos (Chopra et al. 1983). Estos tienen la cualidad de controlar la cantidad de iones que reaccionan y favorecen la precipitación en los centros de nucleación del sustrato o de las paredes del contenedor. Se ha encontrado que el proceso de depósito sigue ciertas características particulares, las cuales pueden ser enumeradas de la siguiente forma:

1. Una vez fijadas las condiciones de depósito, el crecimiento de la película llega a un máximo, determinado por la disponibilidad de iones metal y calcógeno que cumplan con el principio del producto de solubilidad ( $PI = PS$ ).
2. La velocidad de depósito y el espesor de la película dependen de la naturaleza química de la solución, del agente complejo, del sustrato, de la concentración y de la temperatura.
3. La estructura cristalográfica y la microestructura de la película dependen de las energías en el proceso de depósito, mientras que la estequiometría es, al parecer, insensible a éstas.
4. Si el PI de alguno de los componentes insolubles que se encuentran en la solución, como pueden ser impurezas, no excede al PS, no se espera que éstas se incorporen a la película.
5. La incorporación de cationes que forman calcógenos insolubles en la solución, o llevan a cabo un proceso de depósito químico de dos o más calcógenos, puede producir películas tan buenas como una aleación de múltiples componentes. De igual forma se pueden producir varias capas en forma secuencial de diferentes calcógenos.

**SECUENCIA DEL CRECIMIENTO DE LAS PELICULAS DELGADAS.**- Al iniciar el proceso tenemos un periodo de formación de centros de nucleación en la superficie del sustrato, en el cual la velocidad del depósito es prácticamente nula. Una vez formado el centro crítico se da paso al proceso de nucleación homogénea, que no es más que el crecimiento de un cristal en cada centro, provocándose un aumento en la velocidad de depósito alcanzando un valor de equilibrio definido por la velocidad de disolución para el caso  $PI > PS$ . El crecimiento se detiene al alcanzarse la igualdad  $PI = PS$  en la solución.

De lo anterior podemos observar que la disponibilidad de centros de nucleación y la sobresaturación de la solución son los factores que más afectan el crecimiento de la película. Si el sustrato es tratado previamente para obtener centros homogéneos, la velocidad de depósito aumenta disminuyendo el tiempo en que se alcanza el espesor máximo. Sin embargo, los factores

que mencionamos dependen de muchos parámetros sobre los que podemos ejercer un cierto control y cuyos efectos se discuten a continuación:

a) **Naturaleza de las sales.** La cinética del crecimiento de la película se ve afectada por la naturaleza de las sales, pues se ha encontrado, por ejemplo, que la velocidad y espesor final no son iguales para sulfuros que para selenuros en condiciones similares de depósito; sin embargo no se han realizado estudios sistemáticos en ésta área.

b) **Agente complejo.** La presencia del agente complejo influye sobre la presencia de los iones metálicos, pues precisamente le es favorable formar enlaces con ellos, de tal manera que al aumentar la concentración de agente complejo disminuimos la disponibilidad de estos. Así la precipitación disminuye por lo cual la velocidad de depósito se reduce y el espesor final de la película aumenta.

c) **Valor del pH.** El pH es una medida de la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la solución, así cuando en un depósito estos toman parte en la formación del complejo, su presencia previa o adición hace más estable al complejo reduciéndose la concentración de iones metal; por lo que la velocidad depósito disminuye y el espesor, nuevamente, aumenta.

Si los iones  $\text{OH}^-$  no participan en la formación del complejo, la adición de estos precipita el hidróxido correspondiente, provocándose la disminución de la concentración de los iones libres del metal y en consecuencia a un pH alto corresponde un menor espesor final.

d) **Sustrato.** Cuando el material depositado y el sustrato se aceptan estructuralmente, la formación de los cristales es mejor, porque la energía que se libera es tan pequeña que se facilita la nucleación; en consecuencia la velocidad de depósito y el espesor en estos sustratos son altos.

e) **Temperatura del baño.** Un aumento en la temperatura de la solución favorece la disociación de los compuestos complejos y calcógenos. El incremento en la concentración de los iones metal y calcógeno, acompañado por la alta energía cinética de estos, favorece sus interacciones facilitando el depósito. Por otro lado el espesor puede aumentar o disminuir con el aumento de la temperatura del baño, dependiendo del grado de sobresaturación. El espesor final, primero aumenta al aumentar la sobresaturación, pero llega a un punto en el que la precipitación espontánea domina formándose menos película. Sin embargo la sobresaturación no solamente puede ser controlada con la temperatura, sino también con la presencia de un agente complejo.

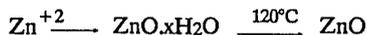
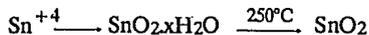
**PELICULAS DE OXIDOS METALICOS.**- Es necesario examinar ahora como se obtienen por esta técnica películas de óxidos, por ser el tema que nos atañe principalmente. El depósito de los óxidos es posible gracias al hecho de que un gran número de iones metálicos ( $\text{M}^{+n}$ ) bajo hidrólisis, en un solución acuosa, precipitan una fase sólida de hidro-óxido ( $\text{M}_2\text{O}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), en lugar de hidróxido, el cual puede descomponerse agregando calor obteniendo el correspondiente óxido. Sucediendo las siguientes reacciones, en el caso del Sn y el Zn:

TABLA I.2

Parámetros de transporte para algunas películas depositadas por baño químico

Película	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	n o p ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )
$\alpha'$ -Pb <sub>1-x</sub> Hg <sub>x</sub> S ( $0 \leq x \leq 0.33$ )	$10^1$ - $10^3$	$10^{15}$ - $10^{17}$	$10^{-1}$
$\beta'$ -Pb <sub>1-x</sub> Hg <sub>x</sub> S ( $0 \leq x \leq 0.33$ )	$10^1$ - $10^2$	$10^{16}$ - $10^{17}$	1
Cd <sub>1-x</sub> Pb <sub>x</sub> Se ( $0 < x < 0.2$ )	$10^8$ - $10^9$	—	—
( $0.2 < x \leq 1$ )	$10^2$ - $10^5$	$10^{16}$ - $10^{17}$	$10^{-1}$ -10
CdSe	$10^8$ - $10^9$	—	—
	1-10 TT	$10^{17}$ - $10^{18}$	1-10
CdS	$10^8$ - $10^9$	—	—
	40-50 TT	—	—
ZnS	$10^8$ - $10^9$	—	—
	$10^7$ - $10^8$ TT	—	—
SnO <sub>2</sub>	$2 \times 10^2$	—	—
SnO <sub>2</sub> :In	$10^{-2}$	—	—
	$6 \times 10^{-3}$ TT	$10^{20}$	3

TT = tratado termicamente



El proceso para depositar películas de ZnO, ocurre con la adición de NaOH (0.5 Molar) (Ocampo 1990) a ZnSO<sub>4</sub> (10 Molar) a temperatura ambiente, con lo que se forma un precipitado de hidróxido de Zinc (Zn(OH)<sub>2</sub>), el cual se disuelve fácilmente con la adición de cianuro de potasio granulado, iniciándose el depósito al introducirlo a alta temperatura. Estas películas, depositadas sobre sustratos de vidrio, muestran una alta resistividad. Para finalizar, en la tabla I.2 se muestra algunas propiedades electrónicas de materiales obtenidos por esta técnica.

### I.3 DEPOSITO POR ROCIO PIROLITICO.

El depósito por rocío pirolítico se efectúa con las siguientes características:

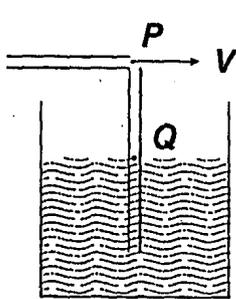
- i) Creación de la especie en una solución acuosa.
- ii) Atomización y rociado de la solución sobre un sustrato a alta temperatura.
- iii) Condensación en el sustrato por una reacción pirolítica.

Para entender el proceso es útil examinar la técnica en dos aspectos: uno físico, involucrado en la mecánica del rocío, y otro químico, englobado en las reacciones que se llevan a cabo. Los cuales se presentan en los siguientes puntos.

**ASPECTOS FISICOS.-** El proceso de rociado involucra dos fenómenos físicos relativamente simples estudiados por la hidrodinámica:

- i) La succión realizada por un fluido en movimiento sobre uno en reposo, por efecto de una diferencia de presión.
- ii) La desintegración que sufre un fluido al someterlo a esfuerzos cortantes muy grandes.

El punto i) puede explicarse de manera muy simple e intuitivamente con ayuda de la figura I.1, donde suponemos un líquido contenido en un recipiente y un gas circulando con una velocidad  $V$  por el tubo superior. Si el gas comienza a fluir al tiempo  $t = t_0$  en ese instante existe una columna de aire dentro del tubo de salida de agua; si suponemos válido el principio de Bernoulli y lo aplicamos al punto P y Q obtenemos que:



$$P_p + \frac{1}{2}V_p^2 = P_q + \frac{1}{2}V_q^2 \quad , \quad (I.1)$$

donde los efectos del campo gravitacional los incluimos en  $P_p$  y  $P_q$ . En  $t < t_0$   $V_p = V_q = 0$  por lo que las presiones se igualan y no hay flujo, pero en  $t = t_0$   $V_p = V$  y  $V_q = 0$  por lo que el gradiente de presión es:

$$P_p - P_q = \frac{1}{2}V^2 \quad . \quad (I.2)$$

Este gradiente provoca la salida del gas, aumentando la diferencia de presión de tal manera que el agua comienza a ser succionada si  $V$  es suficientemente grande, alcanzándose eventualmente una situación de equilibrio.

Sin embargo cuando tenemos velocidades de salida muy grandes, el aire ejerce un esfuerzo cortante, sobre el agua que sale, tal que puede vencer las fuerzas de cohesión entre las moléculas, presentándose una atomización del fluido, produciendo el rocío que requiere la técnica. La figura I.2 ilustra esquemáticamente la geometría de algunos rociadores que se utilizan comúnmente, y en

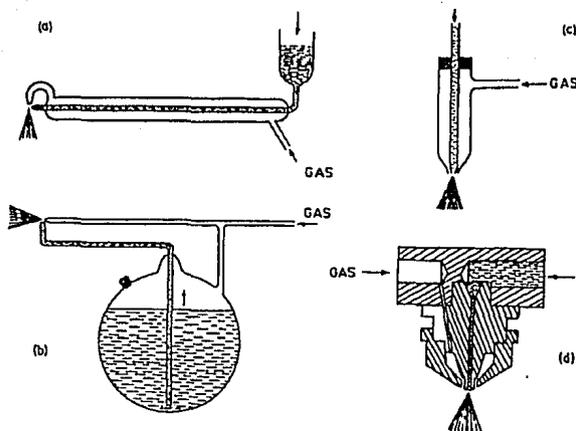


figura 1.2. Diagramas esquemáticos de algunos rociadores de empleo común (a,b,c) y la sección transversal de una cabeza de rocío comercial (d).

su apartado d) muestra un corte de una cabeza rociadora comercial. La geometría de la cabeza rociadora tiene una gran importancia y determina el patrón de rociado, la distribución de goteo y la razón de flujo del rocío, por lo que su diseño requiere de mucho cuidado y debe hacerse tomando en cuenta el equipo de que se dispone.

Las finas gotas, producto de la atomización, se encuentran frecuentemente mezcladas con moléculas del gas utilizado; sin embargo este no siempre interviene en la reacción pirolítica; lo hace por ejemplo al producir películas de  $\text{SnO}_x$  y no lo hace cuando se produce  $\text{CdS}$ . La reacción pirolítica se lleva a efecto en el sustrato, por mantenerse a alta temperatura y permite la formación de cristales, volatizando las sustancias no necesarias así como el agua de la solución. La temperatura del sustrato se controla con el auxilio de un circuito de retroalimentación que controla una fuente de calor primaria y usualmente una auxiliar. La figura 1.3 muestra el diagrama de un sistema de rocío ya funcionando y desarrollado por Chopra y colaboradores (1983). Esta técnica se ha desarrollado en México contando con aportaciones importantes a su desarrollo específicamente en la producción de  $\text{ZnO}$  (Ortiz, Sánchez 1979, Ortiz 1979).

La formación de la película depende de los procesos de impacto de las gotas de rocío, y estos a su vez de la dinámica de la atomización. La modelación de estos procesos no es de interés para el trabajo, pero es posible citar a dos autores en relación a estos: Lampkin (1979) quien ha trabajado en dinámica de la atomización y Banerjee et al. (1978) en los procesos de impacto en el sustrato. El depósito se lleva a cabo en tres pasos:

i) La gota se esparce en forma de disco.

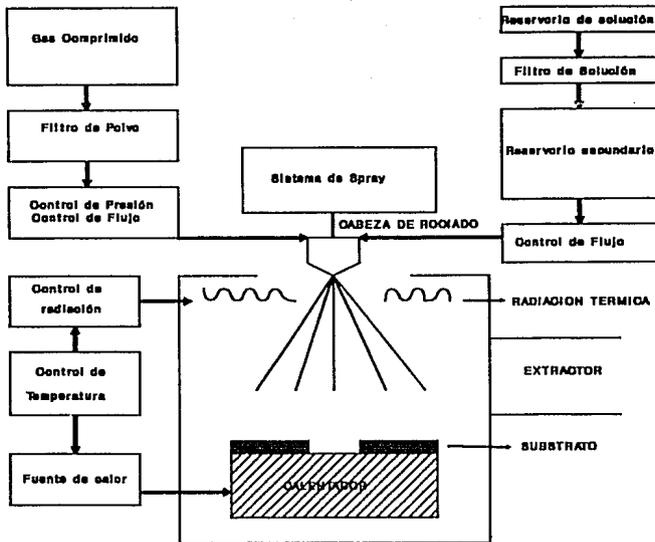


figura I.3. Diagrama de bloques de un sistema de rocío típico (Chopra et al. 1983).

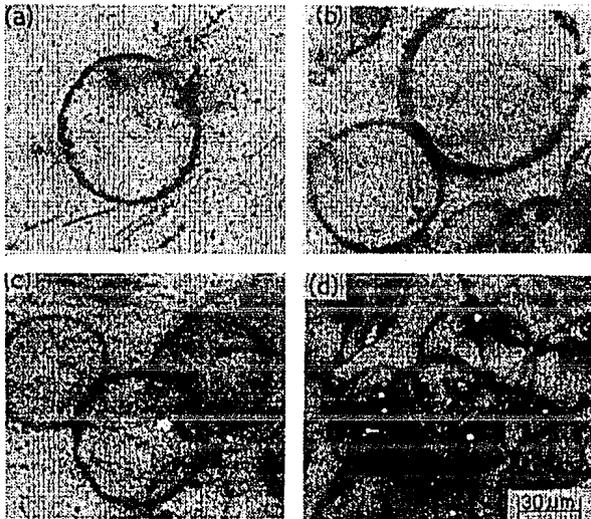


figura I.4. Micrografía SEM mostrando las etapas iniciales del crecimiento por rocío pirrolítico en CdS (Chopra et al. 1982).

- ii) Se efectúa la reacción pirolítica entre los elementos reactantes.
- iii) Evaporación de solventes.
- iv) Repetición del proceso con las gotas siguientes.

De esta forma la morfología de las películas que se obtengan es la de cristales superpuestos en forma de disco; la figura I.4 muestra fotografías de las etapas iniciales de CdS depositado por rocío pirolítico.

Finalmente podemos destacar que la forma, y por lo tanto las propiedades físicas de la película, dependen de muchas condiciones de proceso como son: la geometría de la cabeza rociadora, el transporte de gas y líquido, la velocidad, tamaño y geometría de las gotitas, de la naturaleza y temperatura del sustrato y de la termodinámica de la reacción pirolítica.

ASPECTOS QUIMICOS.- La química que se necesita entender es la que se usa para la obtención de óxidos metálicos y en particular el óxido de zinc. El proceso que se usa comúnmente consiste en rociar una solución de una sal metálica en agua; ésta al entrar en contacto con el sustrato a alta temperatura, reacciona formando el óxido deseado. Para el ZnO la reacción que se lleva a cabo es:

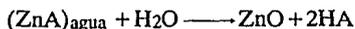


TABLA I.3

Algunas propiedades de utilidad de diferentes óxidos metálicos depositados por rocío pirolítico.

Oxido	Espesor (Å)	Resistencia de cuadro (Ω/□)	Resistividad (Ω cm)	Movilidad (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )	Conc. de portadores (cm <sup>-3</sup> )	Transmisión (%)	Banda óptica (eV)	Índice de refracción
SnO <sub>2</sub>	3500	700	2.4 × 10 <sup>-3</sup>	6.4	3.6 × 10 <sup>19</sup>	78-89 (0.35-2.0 μm)	4.0	2.0
SnO <sub>2</sub> :Sb (1.4 mol %)	5000	20	10 <sup>-3</sup>	15	4 × 10 <sup>20</sup>	75-87 (0.4-1.0 μm)	4.3	1.96
SnO <sub>2</sub> :F (65 mol %)	6000	5	6 × 10 <sup>-4</sup>	23	6 × 10 <sup>20</sup>	82-92 (0.4-1.2 μm)	4.6	1.84
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5000	250	—	30	4 × 10 <sup>19</sup>	—	3.5	—
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn (2 at %)	5000	10	—	16	7.4 × 10 <sup>20</sup>	85-90 (0.4-1.5 μm)	3.85	1.9-1.97
CdSnO <sub>3</sub>	—	14-20	10 <sup>-3</sup>	—	—	75-80 (0.5-0.9 μm)	—	—
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	—	120	10 <sup>-3</sup>	—	—	80-90 (0.4-1.6 μm)	—	—
ZnO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> trat)	—	—	10 <sup>-3</sup>	10	—	88-96 (0.4-0.8 μm)	3.3	—
ZnO <sub>2</sub> :In (2 at %)	6000	20	≤ 10 <sup>-3</sup>	~10	≈ 10 <sup>21</sup>	80-85 (0.5-1.1 μm)	—	—

la letra A corresponde al anión proporcionado por la sal, el cual generalmente es cloro, de tal forma que el  $\text{SnCl}_4$  se utiliza para obtener  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{InCl}_3$  para el  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  para el  $\text{ZnO}$  etc. En algunas ocasiones también se usan nitratos, carbonatos, acetatos y bromiatos.

Hay que destacar que el producto HA se evapora por efecto de la temperatura del sustrato, lo cual indica que es necesario tener precauciones pues éstas pueden ser altamente tóxicas como el HCl en el caso de usar  $\text{ZnCl}_2$ .

Mediante esta técnica es posible obtener películas impurificadas, mediante un proceso que se le ha llamado copirólisis consistente ya sea en escoger las sales apropiadas para que puedan rociarse en una misma solución o bien empleando varias cabezas operando sobre el mismo sustrato.

Las propiedades físicas de las películas que se obtienen se pueden resumir en la tabla I.3 donde se incluyen los más comunes conductores transparentes óxidos.

#### **I.4 DEPOSITO ELECTROQUIMICO.**

Existen varias técnicas de depósito por reacciones electroquímicas, como son: el electrodeposito, la anodización y el "electroless"; todas ellas se basan en los fenómenos producidos por la aplicación de una diferencia de potencial en una solución de un electrolito.

La técnica que discutiremos aquí es la llamada electrodeposito, pues en cierto sentido nos permite formular los principios más generales de los procesos de depósito electroquímico, y es la que ha encontrado más aplicaciones.

En el depósito electroquímico la especie creada es iónica, la cual es transportada a través de una solución acuosa por efecto de un campo eléctrico y finalmente la condensación se realiza en un electrodo por medio de una reacción química.

**PRINCIPIOS BASICOS DEL ELECTRODEPOSITO.-** Cuando a partir de dos electrodos se aplica una diferencia de potencial dentro de una solución de un electrolito, se genera una corriente eléctrica dentro del fluido, la cual va acompañada de un desplazamiento molecular, los iones positivos tienden a viajar hacia el cátodo (por lo que se denominan cationes), y los negativos al ánodo (aniones). La producción de cambios químicos por efecto del paso de la corriente a través del electrolito se le denomina electrólisis, así mismo, el depósito de una sustancia en los electrodos por efecto de la electrólisis es a lo que llamaremos electrodeposito.

El fenómeno de electrólisis puede ser modelado suponiendo dos leyes fundamentales, las cuales fueron descubiertas por Faraday en 1833; estas son:

i) La magnitud del cambio químico ocurrido es proporcional a la cantidad de corriente eléctrica que pasa.

ii) Las masas de especies diferentes depositadas o disueltas por los electrodos por la misma cantidad de electricidad están en proporción directa a sus pesos equivalentes químicos.

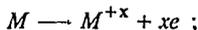
Es necesario en este punto aclarar los conceptos que se manejan en las leyes de Faraday. Al hablar de la magnitud del cambio químico se hace referencia a la cantidad de masa que sufre un cambio; la cantidad de electricidad, es el número de cargas que pasan por la solución. Por otra parte el peso equivalente químico de un elemento o un compuesto es su peso atómico (o molecular) dividido por el número de valencia o de electrones involucrados en la reacción; dado que el número de electrones depende de la naturaleza de la reacción es claro que un elemento puede tener varios equivalentes químicos.

Las dos leyes de Faraday pueden ser combinadas en una sola ecuación matemática:

$$W = \frac{IEt}{F} \quad (I.3)$$

donde  $W$  es la masa en gramos de la sustancia depositada,  $I$  es la corriente (en amperes),  $E$  es el peso equivalente químico (en gramos),  $t$  es el tiempo de depósito (en segundos) y  $F$  es la constante de Faraday que tiene un valor de 96 500 C y es la cantidad de carga necesaria para depositar un equivalente de cualquier ión de la solución.

**PROCESO DE DEPOSITO.-** Cuando se introduce un electrodo metálico en una solución, en la que existen iones del mismo metal, se establece un equilibrio dinámico entre los átomos del metal y los iones. Si denotamos a  $M$  como el metal, la reacción que se lleva a efecto es:



es decir, los átomos del metal tienden a salir ionizándose y los iones que ya se encuentran en la solución a recombinarse en el electrodo. Al potencial que resulta de esta relación entre el metal y el electrolito, en ausencia de un potencial externo, se le denomina potencial de electrodo.

En la situación de equilibrio, el electrodo comienza a atraer algunas cargas del electrolito y moléculas de agua, las que se ordenan en la interfase electrodo/electrolito por efecto de fuerzas electrostáticas, y crean una capa a la que se le denomina doble capa eléctrica, la cual, presenta las características de un capacitor. En el momento del depósito y sobre la superficie, la existencia de la capa permite el acomodamiento de los iones del electrolito en forma ordenada, creciendo un depósito bastante homogéneo. La homogeneidad del material formado y sus demás propiedades físicas dependen de las variables del proceso, dentro de las cuales las más relevantes son las siguientes:

**a) pH.**

El pH es importante, pues la concentración de hidrógeno puede ser vital en la obtención de resultados satisfactorios. Se ha encontrado que si el pH es muy bajo solo se deposita hidrógeno, y si el pH es alto se añaden hidróxidos u óxidos metálicos hidratados.

**b) Densidad de corriente.**

La calidad del depósito depende tanto de los valores que la densidad de corriente tome, como de su distribución en la superficie del electrodo. Los resultados experimentales muestran que existe un intervalo de corrientes en el que el depósito es aceptable; fuera de él la calidad es mala, o bien la razón de depósito es demasiado baja.

**c) Temperatura.**

La temperatura tiene influencia sobre los flujos convectivos dentro de la solución, así como en los coeficientes de difusión y por tanto sobre la estabilidad de los complejos, facilitando su descomposición y por ende modificando la razón de depósito.

**d) Composición de la solución.**

Esta dependencia es relativamente clara, pues la composición inicial y los cambios de esta con respecto al tiempo influyen directamente sobre el depósito. En algunos casos es necesario reemplazar algunos componentes durante la operación.

**e) Agitación.**

La agitación de la solución como un medio de homogeneización puede ser necesaria para alcanzar velocidades razonables de depósito.

La mayoría de los depósitos electrofíticos se concentran en las reacciones en el cátodo y permiten la obtención de películas semiconductoras y metálicas, puras o en aleación.

Cuando el sustrato metálico en el que se quiere realizar el depósito tiene el papel de ánodo en la reacción y además, el electrolito contiene oxígenos, estamos hablando de un proceso electroquímico conocido con el nombre de *anodización*, el cual permite la obtención de óxidos. La anodización es un proceso electrolítico en el cual la superficie del metal (ánodo) es convertida a su forma de óxido.

El crecimiento de la película por anodización se logra con la aplicación de voltajes ó corrientes constantes. En el primer caso, si el metal se mantiene en reacción un tiempo suficiente, se obtienen superficies reproducibles como función del voltaje aplicado, definiéndose una constante llamada *constante de anodización*, que es la cantidad que crece la película por unidad de voltaje aplicado. El ZnO no es un elemento adecuado para la anodización, pues requiere de voltajes muy altos y se producen superficies de mala calidad.

## 1.5 TECNICAS DE DEPOSITO SOL-GEL.

Los procesos de depósito de semiconductores usando tecnologías sol-gel se han desarrollado durante los últimos 20 años y son cada vez mejor aceptados gracias a su sencillez.

En general se les nombra procesos sol-gel a aquellas técnicas que involucran una transición sol-gel a partir de una solución o de un sol. Hay que distinguir que en la terminología usada en el estudio estas técnicas un sol y una solución son diferentes. Mientras que una solución es realmente un líquido en una sola fase un sol es una suspensión estable de partículas coloidales (Klein 1991). El depósito se realiza mediante la aplicación de ésta solución o sol sobre el sustrato, mediante un baño. La transición se induce por desestabilización, precipitación o sobresaturación del sol o la solución, que llega a ser una masa rígida porosa. La mayor parte de las películas formadas que se han estudiado parten de soluciones en una sola fase convirtiéndose en un sistema sólido con poros rellenos de solvente; en estos casos la transición no es reversible.

La lista de sistemas que han sido denominados procesos sol-gel es muy amplia, por lo que la descripción de las sustancias reactantes, intermedias y productos queda fuera del objetivo de este trabajo. Los óxidos metálicos se encuentran dentro de las sustancias que pueden ser obtenidos mediante una transición sol-gel.

Las ventajas de los procesos sol-gel son, en general, la alta pureza, homogeneidad de sus productos, así como un bajo requerimiento energético. Quizás su principal ventaja es la eficiencia en el uso del material, pues cualquier exceso puede ser recuperado y reciclado.

La desventaja más grande está en el alto costo de la materia prima que consume. Los costos impiden producir cerámicas de gran tamaño, pero es aceptable cuando las tecnologías convencionales fallan.

## 1.6. TECNICA DE ADSORCION IONICA POR INMERSIONES SUCESIVAS (SILAR).

La técnica SILAR es un método de depósito químico muy simple que ha sido empleado para la obtención de óxidos metálicos; su desarrollo es relativamente nuevo y de hecho continúa investigándose y optimizándose. Las aplicaciones principales de la técnica SILAR han sido la obtención de películas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{ZnO}$ . Esta consiste en provocar una reacción química mediante inmersiones sucesivas de un sustrato en dos soluciones distintas; la primera, a temperatura ambiente, contiene la sal metálica y el agente complejo; la segunda, a temperatura alta, contiene los agentes oxidantes en solución acuosa. El depósito se realiza ion por ion al efectuarse la reacción en los centros de nucleación.

En el caso del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como lo reporta Ristov et al. (1985), la solución complejante fría (A) se puede obtener con  $100 \text{ cm}^3$  de una solución 1 Molar (1 M) de  $\text{CuSO}_4$  y  $400 \text{ cm}^3$  de otra 1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mezcladas para formar el complejo  $3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y diluido en  $1000 \text{ cm}^3$  de agua. La

solución a alta temperatura (B) esta constituída solamente de NaOH 2 M en agua. Al introducir un vidrio limpio en B alrededor de 1 o 2 segundos y trasladándola a A, se forma la película después de repetir de 3 a 5 veces el procedimiento.

Este proceso es aplicado para obtener óxido de zinc (ZnO), realizado también por Ristov et al. (1987), utilizando cuatro soluciones distintas de complejos de  $Zn^{2+}$  como solución A y agua caliente, entre 95 y 100 °C como solución B. La primera solución A fue acuosa de  $(NH_3)_2ZnO_2$ , preparada con hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) y  $ZnCl_2$  o en su defecto  $ZnSO_4$ . La segunda solución fue una solución acuosa de  $Na_2SnO_2$  preparada de forma similar a la primera, pero sustituyendo el  $NH_4OH$  por NaOH. La tercer solución reportada fue una solución compleja de  $Zn(OH)_2$  en NaCN. Finalmente la cuarta solución fue acuosa 0.1M de  $ZnCl_2$ .

La comparación del crecimiento usando cada una de estas soluciones, dió como resultado que la mejor calidad y la mayor velocidad de formación, fue alcanzada por la primera solución con un tiempo de inmersión en agua hirviendo del orden de 1 o 2 segundos.

## I.7 PROPIEDADES FISICAS DEL ZnO.

**PROPIEDADES ELECTRICAS.**- El ZnO depositado por baño químico presenta una resistencia de cuadro del orden de  $10^8 \Omega$  por cuadro, la cual disminuye a  $10^5 \Omega$  /cuadro al hornearse en una atmósfera constituida por 90% de  $N_2$  y 10% de  $H_2$ ; esto significa que para una película de  $1 \mu m$  se puede obtener este material con  $10 \Omega cm$  de resistividad (Call, Jaber 1980).

Las propiedades eléctricas del ZnO depositado por rocío pirolítico muestran una gran dependencia respecto a la temperatura del sustrato y la razón de flujo. Tal y como se deposita, presenta una alta resistividad, del orden de  $10^2 \Omega cm$ , el cual decrece horneandolo en vapor o  $H_2$  hasta  $10^{-3} \Omega cm$  (Ortiz et al. 1979). La ganancia fotoconductiva en estas muestras es del orden de  $10^2$ . Películas preparadas por vapor químico (MOCVD) y por espurreo (sputtering), técnicas que no discutiremos, presentan diferentes propiedades. El ZnO depositado por MOCVD entre 280 y 350 °C presenta un rango de conductividades de  $10^{-2}$  a  $50 \Omega^{-1}cm^{-1}$  (Roth et al. 1981). Al depositar ZnO por espurreo magnético reactivo (Webb et al.1981) el rango de conductividades comprende entre  $10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$  y  $5 \times 10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$  dependiendo de las condiciones.

Las películas de ZnO obtenidas por SILAR, presentan una resistividad en oscuridad del orden de  $10^7 \Omega cm$  y una respuesta fotoconductiva lenta (Ristov 1987) que alcanza una razón oscuridad-luz de  $10^4$ . Esto indica que presentan buena estequiometría. Las muestras impurificadas con  $Sn^{2+}$  presentan una disminución de dos órdenes de magnitud en la resistividad. El recocido en atmósfera abierta disminuye su resistividad en dos órdenes de magnitud y cuando éste se realiza en argón a 400 °C ésta disminuye hasta  $100 \Omega cm$ .

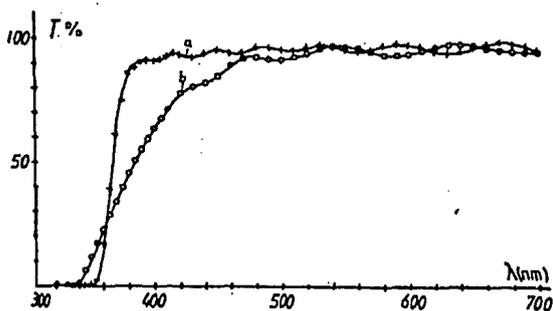


figura I.5. Transmisión óptica de ZnO: curva a, sin impurificar; curva b, impurificado con Sn (Ristov et.al. 1987).

**PROPIEDADES OPTICAS.-** El ZnO presenta un ancho de banda de energías prohibidas de 3.3 eV presentando transiciones directas (Ortíz et al. 1979). En general presenta una alta transmisión de luz con un espectro como el que se muestra en la figura I.5. La transmisión óptica es del orden de 85% en películas obtenidas mediante rocío pirrolítico (Chopra et al. 1983) en el espectro solar. Películas obtenidas por espurreo alcanzan el 90% de transmisión en la región comprendida entre 4000 a 8000 Å de longitud de onda.

### I.8 CONCLUSIONES.

Hasta aquí se han expuesto algunas de las técnicas químicas más importantes mediante las cuales es posible obtener películas delgadas de óxidos metálicos, así como las propiedades que presenta el ZnO más comúnmente. Es necesario en este punto, basándose en la información que se tiene, justificar el por qué de la investigación y del proceso experimental que será expuesto en los siguientes capítulos.

Las propiedades que presenta el ZnO lo colocan como un material ideal para su aplicación en dispositivos solares, por su alta transmisión de luz en la región visible y la posibilidad de obtenerlo con conductividades altas; este hecho es el que anima principalmente a su investigación. La búsqueda de técnicas para depositarlo e impurificarlo, económicas, favorecen el desarrollo y aplicación de las tecnologías de conversión de energía solar; de ahí su importancia.

La técnica SILAR posee características que la hacen particularmente interesante y ventajosa frente a las ya exploradas, e incluso puede ser atractiva para la producción industrial; esto se puede ver comparándola con cada uno de los procesos analizados:

a) Frente al baño químico presenta dos ventajas; la primera es relacionada con el tiempo de depósito, el cual es mucho menor en la técnica SILAR y la segunda es que la temperatura que es necesario mantener para depositar ZnO por baño químico, es del mismo orden, o en muchos casos mayor que la temperatura de ebullición del agua que se usa en SILAR. Además técnicamente es más sencillo y económico alcanzar el punto de ebullición del agua.

b) Frente al proceso de rocío pirolítico su superioridad está en que no necesita de dispositivos mecánicos o térmicos sofisticados, ni requiere mantener al sustrato a las temperaturas tan altas que requiere la reacción pirolítica.

c) Frente a la anodización, no hay discusión en lo que se refiere al ZnO, pues su depósito requiere de altos voltajes y su calidad es mala.

d) Frente a los procesos sol-gel la ventaja está en el costo de los materiales requeridos para el crecimiento.

De esta forma las características de la técnica SILAR, la colocan como económica y técnicamente promisoría. El problema a que se enfrenta es el poco desarrollo, que en cuanto a optimización de los parámetros del proceso se ha tenido, así como lo poco detallada que se tiene la información en la literatura, sobre todo en cuanto a la homogeneidad de las superficies.

El trabajo se continuará, en los siguientes capítulos, basado en las mediciones y líneas de investigación contenidas en la literatura, para tener parámetros de comparación y enriquecer los datos existentes.

## PROPIEDADES FISICAS DE LAS PELICULAS SEMICONDUCTORAS.

### II.1 INTRODUCCION.

En el capítulo anterior fueron presentadas una serie de propiedades físicas (eléctricas, ópticas y de transporte) medidas sobre los semiconductores depositados por las diferentes técnicas discutidas. Todas estas propiedades se encuentran ligadas a la forma como el hombre interpreta y entiende a los sólidos, es decir a los modelos abstractos que ha construido para este efecto. Por esta razón es necesario introducirse a los modelos teóricos sobre los cuales se hace la interpretación de los sólidos y en particular de los semiconductores.

La manera mas simple de iniciar el estudio de los sólidos es abordando el problema de aquellos materiales que presentan una estructura cristalina, es decir, que tienen un ordenamiento molecular distribuido sobre una red periódica. La interpretación cuántica de estos sistemas permite generar los conceptos básicos que dan a conocer la conexión entre la dinámica microscópica y las propiedades macroscópicas en el estado sólido de manera relativamente simple, por esta razón partiremos de ahí en el desarrollo de nuestro trabajo. Sin embargo, las películas producidas por técnicas químicas no son cristales ideales, y de hecho la mayor parte de los semiconductores que se obtienen son policristalinos. Los modelos teóricos que describen este tipo de materiales son más complejos y menos generales lo que dificulta su entendimiento y presentación. El principal problema a que se enfrenta el modelado de los semiconductores policristalinos es que las propiedades eléctricas son usualmente dominadas por las cargas atrapadas en las fronteras de grano, o en otras palabras la densidad de portadores de carga es espacialmente inhomogénea.

Han sido propuestos diferentes modelos para los policristales, basados en diferentes hipótesis, siendo algunos de los más exitosos el modelo de Volger (1950), el modelo de Petritz (1956), y el modelo propuesto por Orton et.al. (1982). No pretendemos detallar en la modelación de los policristales sino esbozar una forma en que esta se puede realizar su estudio, para el caso de la conductividad, limitándonos a solamente a los conceptos más básicos.

## II.2 CONCEPTOS BASICOS.

Para dar una visión cuántica del comportamiento de los electrones dentro de una red periódica, es posible plantear el problema reducido a la interacción entre un solo electrón inmerso en un potencial periódico, el cual, conserva la misma periodicidad de la red. Este planteamiento es una aproximación en la que se omiten los detalles de la interacción electrón-electrón, incluyéndose solo como un potencial *extendido* promedio constante. Esta idea es seguida en diferentes modelaciones cuánticas del cristal, cuyas diferencias se encuentran en las aproximaciones realizadas, pues no es posible darle una solución al problema general. Tres son los modelos simplificados más usados para entender el comportamiento microscópico de los electrones en un cristal: el modelo de Kronig-Penney, el modelo del electrón casi libre y el modelo de enlace firme, tal y como lo desarrolla McKelvey J. P. (1976). El éxito de los modelos anteriores está en el poder explicar la presencia de bandas continuas de estados de energía que no pueden ser alcanzados por los electrones, estableciendo la base para comprender los fenómenos eléctricos y ópticos que se observan en los materiales y que hasta entonces no eran claros.

Al suponer como potencial periódico un pozo cuadrado es posible resolver la ecuación de Shödinger para el electrón de manera exacta. Kronig y Penny fueron los primeros en investigar esa solución y a pesar de tratarse de una burda aproximación al potencial real aparecen las bandas prohibidas por lo que abrió la posibilidad de investigación teórica en este sentido.

El modelo del electrón casi libre supone que la energía total del electrón es siempre grande en comparación con la energía potencial periódica y además los átomos del cristal están tan cerca unos de otros que las funciones de onda de los electrones de átomos circunvecinos se superponen en gran parte, por lo que, las bandas permitidas de energía serán anchas y las brechas prohibidas angostas. Estas hipótesis nunca se realizan a la perfección pero para los electrones más externos de muchos metales simples, incluyendo lo alcalinos, la aproximación es buena.

Finalmente el modelo de enlace firme parte de un punto de vista contrario al del electrón casi libre, ya que supone que la energía potencial es más importante de las interacciones y la distancia interatómica es tan grande que la superposición es mínima; por lo anterior ahora las bandas de energía permitidas serán angostas, mientras que las brechas prohibidas serán anchas. La solución en esta aproximación se basa en las funciones de onda de los átomos aislados, adicionándole un potencial a manera de perturbación en el que se incluyan las interacciones con todos los átomos que los rodean. La solución para la energía toma la forma:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - \alpha - \beta \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \quad (\text{II.1}) \text{ (McKelvey, 1976)},$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las llamadas integrales de intercambio las cuales pueden ser evaluadas experimentalmente.

En estos modelos teóricos aparecen varios conceptos nuevos de vital importancia para la comprensión de las propiedades macroscópicas del semiconductor. El primer concepto importante es el de masa efectiva, el cual surge al tratar de describir el movimiento de un electrón, en el cristal (por efecto de un campo eléctrico ó magnético), por medio de una ecuación análoga a la segunda ley Newton macroscópica; esto con el objeto aplicar una dinámica bien conocida a fenómenos mas complicados, simplificando su análisis. Este tratamiento lleva concluir que si se redefine una masa para el electrón en forma tensorial como:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k (\nabla_k \epsilon) \quad (\text{II.2}),$$

con  $\epsilon$  igual a la energía en función de  $k$ , se obtiene la relación equivalente a la ley de Newton:

$$\frac{d\mathbf{v}_g}{dt} = \frac{1}{m^*} \cdot \mathbf{F}, \quad (\text{II.3})$$

donde  $\mathbf{v}_g$  es la velocidad de grupo de los electrones dada cuánticamente por la expresión:

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon \quad (\text{II.4})$$

El caracter tensorial de la masa efectiva se debe a la asimetría que puede existir en la relación  $\epsilon$  vs  $k$  y que determina que el movimiento pueda depender de la dirección escogida.

El segundo concepto importante es el de hueco. Cuando en un cristal se tiene una banda de energías permitidas parcialmente ocupada, el movimiento generado sobre los electrones al aplicarles una fuerza externa puede verse como un movimiento de estados desocupados en vez del movimiento real de los electrones, a estos estados desocupados se les llama huecos, al asignarles una masa efectiva y una carga positiva, simplifican la modelación de las corrientes generadas en el material.

La capacidad de movimiento de un electrón en una banda al aplicarle un campo es producto de la disponibilidad de estados a donde pueda llegar. Esto provoca que los fenómenos asociados con los movimientos de los electrones se lleven a cabo en las bandas exteriores, las cuales, no se encuentran totalmente llenas. En este sentido, las dos últimas bandas energéticas toman un papel fundamental en las propiedades eléctricas y ópticas macroscópicas del sólido. A estas bandas se les conoce con el nombre de banda de valencia, a lamás baja, y banda de conducción a la mas externa.

Los electrones y los huecos se acomodan en las bandas de acuerdo con la cantidad de estados disponibles (dada por la densidad de estados  $N$ ) y con la probabilidad de ocupación de cada estado, la cual, por tratarse de electrones (partículas de espín 1/2), sigue una distribución de

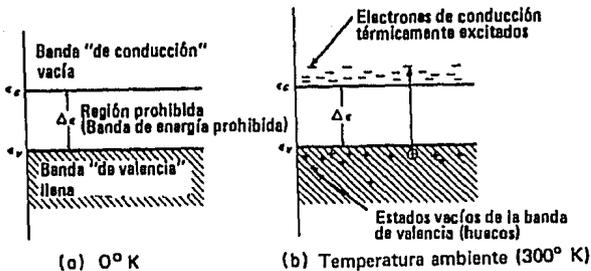


figura II.1 a) Bandas de conducción y de valencia a cero absoluto y b) a temperatura ambiente, mostrando electrones térmicamente excitados

Fermi-Dirac. Esto permite destacar que a una temperatura de cero absoluto un semiconductor se comporte como un aislador perfecto; mientras que a temperatura ambiente, por la excitación térmica, haya electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, tal y como se observa en la figura II.1.

Físicamente los electrones de la banda de valencia deben corresponder a los que participan en los enlaces interatómicos, mientras que los de la banda de conducción son aquellos que se encuentran circulando prácticamente libres por el material. En este sentido, la brecha energética tiene que ser la energía necesaria para que un electrón rompa el enlace y quede libre en el sólido.

Si pensamos en un semiconductor libre de impurezas, a una temperatura dada (del orden de 300 °K) el número de electrones debe corresponder al número de huecos y de esta manera conservarse la neutralidad del sólido, a este caso se le conoce como semiconductor intrínseco. Para realizar una estadística de electrones y huecos en un semiconductor intrínseco, es necesario conocer la densidad de estados para electrones y para huecos. Dado que en la banda de conducción los electrones se encuentran prácticamente libres es posible tomar simplemente la densidad de estados de el modelo del electrón libre, pero siempre considerando su masa igual a la masa efectiva  $m_n^*$  y de manera análoga considerar a los huecos en la banda de valencia, de esta forma mediante un cálculo sencillo se puede obtener que:

$$N(\epsilon)_{cd} \epsilon = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} m_n^{*3/2} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} d \epsilon \quad (\epsilon > \epsilon_c), \quad (II.5)$$

para los electrones y

$$N(\epsilon)_{cd} \epsilon = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} m_p^{*3/2} \sqrt{\epsilon_v - \epsilon} d \epsilon \quad (\epsilon < \epsilon_v), \quad (II.6) \text{ (McKelvey, 1976)}$$

para los huecos. Donde  $\epsilon_c$  corresponde a la mínima energía de la banda de conducción y  $\epsilon_v$  a la máxima energía de la banda de valencia.

La función de distribución de Fermi es

$$f_0 = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_f - \epsilon)/k_b T}}, \quad (\text{II.7})$$

donde  $k_b$  es la constante de Boltzmann,  $\epsilon_f$  la energía de Fermi y  $T$  la temperatura absoluta. La energía de Fermi se puede entender como la energía a la cuál un electrón tiene la misma probabilidad de ocupar o no ese estado.

Sin embargo es posible, en este caso realizar una aproximación sobre ella, dado que la generalmente, a temperatura ambiente  $\epsilon_c - \epsilon_f > k_b T$ ,

$$f_0 \cong e^{-(\epsilon_f - \epsilon)/k_b T}, \quad (\text{II.8}) \text{ (McKelvey, 1976)}$$

reduciéndose a una distribución Maxwelliana.

Esta aproximación permite hallar las concentraciones de electrones en la banda de conducción ( $n_0$ ) y de huecos en la banda de valencia ( $p_0$ ) de manera sencilla, resultando que  $n$  es proporcional a  $\exp(-(\epsilon_c - \epsilon_f)/k_b T)$  y  $p$  es proporcional a  $\exp(-(\epsilon_f - \epsilon_v)/k_b T)$  (McKelvey, 1976). Esto permite enunciar, de primeros principios, la ley de acción de masas:

$$n_0 p_0 = 4 \left( \frac{2\pi(m_p^* m_n^*) k_b T}{h^2} \right) e^{\Delta\epsilon/k_b T}. \quad (\text{II.9}) \text{ (McKelvey, 1976)}$$

Cuando introducimos de manera controlada impurezas dentro de un semiconductor, lo que estamos haciendo es añadir estados energéticos aislados (eventualmente dentro de la brecha prohibida), proporcionados por los iones de la impureza. Así mismo, dependiendo de la valencia de la impureza, puede estar introduciendo electrones a la banda de conducción (impurezas donadoras) obteniéndose un semiconductor con exceso de cargas negativas (tipo n); o bien cuando la valencia es menor, favorecer el atrapamiento de electrones de la banda de valencia generando un exceso de huecos (impurezas aceptoras) y por ende de cargas positivas (tipo p).

La estadística de los electrones o huecos producidos por las impurezas se complica relativamente pues no siguen la estadística de Fermi, debido a la degeneración del espín de los niveles donadores, es decir, deben existir dos estados cuánticos asociados con cada uno. Esta sutileza modifica la función de Fermi, de tal forma que la distribución correcta será:

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} e^{(\epsilon_d - \epsilon_f)/k_b T}}, \quad (\text{II.10}) \text{ (McKelvey, 1976)}$$

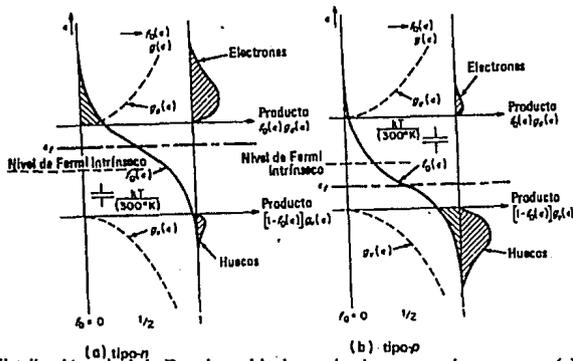


figura II.2. Función de distribución, nivel de Fermi y poblaciones de electrones y huecos para (a) un semiconductor tipo n y (b) tipo p.

$$p_a = \frac{N_a}{1 + \frac{1}{2} e^{(\epsilon_f - \epsilon_a) / k_b T}} \quad (II.11) \text{ (McKelvey, 1976)}$$

donde  $n_d$  es la concentración de electrones no ionizados,  $p_a$  es la densidad de sitios receptores no ionizados y  $N_d$  y  $N_a$  la concentración de impurezas donadoras o receptoras respectivamente. La figura II.2, muestra gráficamente los cambios que introduce la nueva distribución en la estadística observándose un corrimiento de la energía de Fermi, hacia arriba o abajo de la banda prohibida, según se trate de un material n o p.

La evaluación cuantitativa de la modificación de la energía de Fermi es posible realizarla usando la condición de neutralidad de carga:

$$p_o - n_o + N_d - N_a + p_a - n_d = 0, \quad (II.13)$$

la cual se simplifica al suponer que la mayoría de las impurezas están ionizadas, por lo tanto:

$$p_o - n_o + N_d - N_a = 0, \quad (II.14)$$

de esta ecuación es posible obtener  $n_o$  y  $p_o$  usando la definición  $n_o p_o = n_i^2$ , obteniéndose

$$n_o = \frac{1}{2}(N_d - N_a) + \left( \frac{(N_d - N_a)^2}{4} + n_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad (II.15)$$

$$p_o = -\frac{1}{2}(N_d - N_a) + \left( \frac{(N_d - N_a)^2}{4} + n_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.16) \text{ (McKelvey, 1976)}$$

De esta forma nos hemos introducido brevemente a la modelación microscópica de los semiconductores por lo que es necesario establecer la conexión entre las propiedades macroscópicas medibles y de esta manera poder caracterizar al semiconductor real.

### II.3 PROPIEDADES ELECTRICAS.

**CONDUCTIVIDAD.**-La conexión mas importante entre los parámetros microscópicos y las variable macroscópicas, en cuanto a propiedades eléctricas se refiere, es la que se establece con la conductividad eléctrica.

En ausencia de un campo eléctrico los electrones que no se encuentran formando enlaces (en la banda de conducción) se encuentran en movimiento continuo modificado solo por las colisiones con los átomos fijos de la red y con los demás electrones, sin embargo la corriente electrónica neta es cero, lo cual se puede entender pensando que después de un tiempo  $\tau$  el electrón alcanza la misma posición en la que estaba inicialmente.

Cuando se coloca el sólido dentro de un campo eléctrico el electrón presenta, dentro de sus múltiples colisiones, un desplazamiento neto en la dirección del campo obteniéndose una corriente eléctrica.

Macroscópicamente la fuerza que actúa sobre un electrón al aplicarle el campo esta dada por

$$F = -eE_0 = \frac{dp}{dt}, \quad (\text{II.17})$$

pero para un electrón libre, o en nuestro caso casi libre, podemos usar la relación  $m^*v = \hbar k$  o bien  $m^*dv/dt = \hbar dk/dt = -eE_0$ , si suponemos que después de un tiempo  $\tau$ , llamado tiempo de relajación, el electrón alcanza una velocidad neta en dirección al campo  $\delta v$  podemos decir que:

$$\delta v = -\frac{eE_0 \tau}{m^*}, \quad (\text{II.18})$$

a  $\delta v$  se le llama velocidad de arrastre.

Por otra parte la densidad de corriente macroscópica es:

$$J = \sigma E_0 = -ne \delta v, \quad (\text{II.19})$$

por lo que usando II.18

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m^*}, \quad (\text{II.20})$$

o bien definiendo la movilidad  $\mu$  del electrón como  $\mu = e\tau/m^*$

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{II.21})$$

Este análisis es análogo para el caso de los huecos en la banda de valencia pero considerando la masa efectiva de los huecos y carga positiva, por lo que resumiendo tenemos que la corriente total es

$$\mathbf{J} = e(n\mu_n + p\mu_p)\mathbf{E} \quad (\text{II.22})$$

de donde ahora

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{II.23})$$

Hay que destacar que  $n$  y  $p$  son los valores instantáneos reales de la concentración de electrones y huecos que no necesariamente son idénticos a los valores de equilibrio  $n_0$  y  $p_0$ . Sin embargo, hasta ahora se ha supuesto que no existen gradientes de densidad de portadores que originen corrientes de difusión. Por tanto si suponemos que el material alcanza un estado de equilibrio entonces

$$\sigma = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p) \quad (\text{II.24})$$

es el valor correspondiente a la conductividad.

Si el semiconductor es intrínseco entonces:

$$\sigma_0 = 2e\mu_p(b+1) \left( \frac{2\pi(m_p^*m_n^*)^{3/2}k_bT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta E/2k_bT} \quad (\text{II.25}) \quad (\text{McKelvey, 1976})$$

donde  $b$  es  $\mu_n/\mu_p$ .

Puesto que la movilidad  $\mu_p$  tiene casi siempre una dependencia de la temperatura que anula en su mayor parte la variación de temperatura  $T^{3/2}$  del término que precede al factor exponencial y, puesto que  $b$  no depende mayoritariamente de la temperatura, la variación anterior de  $\sigma_0$  como una función de  $1/T$  es esencialmente exponencial. Esta relación es encontrada empíricamente desde un enfoque químico en la forma  $I = I_0 \exp E_a/K_bT$  donde  $E_a$  se conoce como *energía de activación*. Solo en el caso intrínseco la energía de activación corresponde a la mitad de la brecha de energías prohibidas  $\Delta E/2$ . Si los materiales son altamente extrínsecos, la energía de activación nos da una medida de la posición de la energía de Fermi con respecto a los bordes de la banda de conducción y de valencia, según se trate de un material tipo  $n$  o  $p$ , respectivamente.

Hasta este punto la modelación se ha supuesto que el material estudiado es monocristalino, sin embargo, las películas delgadas obtenidas por técnicas químicas presentan una estructura policristalina, como es el caso del ZnO preparado por inmersión química.

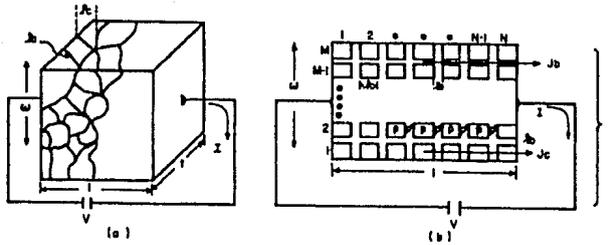


figura II.3. (a) Representación de una película policristalina con tamaño de grano  $l_c$  y (b) su idealización.

Es posible modelar en forma simplificada la situación de una muestra policristalina tal y como lo hace Alvarez O.(1978) para el sulfuro de cobre. El sólido policristalino puede ser visualizado como un conjunto muy grande de pequeños cristalitas, separados por barreras intercristalinas las cuales pueden ser idealizados como se muestra en la figura II.3, donde se esta pensando en un arreglo de cristalitas tipo P con una estructura cristalográfica, una fase y una concentración de portadores promedio.

El efecto de las barreras intercristalinas consiste en aportar zonas de conductividad menor que pueden ser consideradas, en promedio, como regiones tipo P' con menor concentración de portadores de carga libres. De esta forma la estructura se supone como uniones P-P'-P. En equilibrio térmico los niveles de Fermi de cada zona debe ser el mismo por lo que las bandas deben distribuirse como se muestra en la figura II.4.

El análisis del problema puede hacerse en dos pasos: primero determinar la relación entre las concentraciones P y P' en equilibrio térmico y en ausencia de un potencial externo y segundo, conocidas las concentraciones determinar las corrientes al aplicar un voltaje externo.

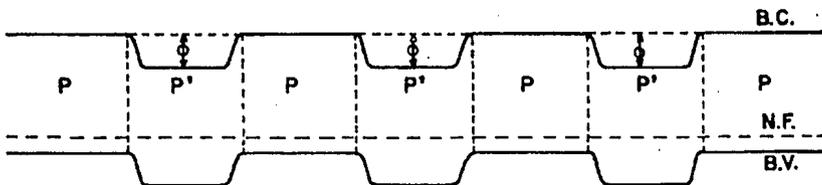


figura II.4. Situación idealizada de los contactos en el policristal.

Al realizarse la unión, sucede una situación análoga, a la unión P-N, formándose un campo eléctrico en la zona de la unión, el cual genera una densidad de corriente de recombinación ( $J_{rp}$ ) en el lado P, la cual debe ser cancelada por una corriente de generación térmica en el lado P ( $J_{gp}$ ) para mantener el equilibrio, por lo que  $J_{gp} = -J_{rp}$ .

La  $J_{gp}$  es proporcional a la concentración de huecos generados térmicamente y el campo eléctrico interno  $E_o$  y  $J_{rp}$  es proporcional al gradiente de concentración de huecos, por lo que es posible establecer la ecuación diferencial

$$-\frac{\mu_p}{D_p} \left( \frac{d\psi}{dy} \right) = \frac{1}{P} \frac{dP}{dy}, \quad (\text{II.26})$$

con  $\psi$  el potencial eléctrico y  $D_p$  la constante de difusión, cuya solución relaciona P y P' en la forma

$$P' = P e^{-q \psi / k_b T}, \quad (\text{II.27})$$

donde  $\phi = \psi_2 - \psi_1$  es la diferencia de potencial en la región de contacto.

Si ahora se introduce la presencia de un campo externo que actúa en una de las uniones como un potencial efectivo  $V_{ef} = \phi - \Delta V_b$ , donde  $\Delta V_b$  es la caída de potencial en la barrera intercrystalina, entonces las corrientes  $J_{gp}'$  y  $J_{rp}$  son proporcionales a las concentraciones de portadores en cada lado de la unión por lo que

$$J_{gp}' = C_1 P', \quad (\text{II.28})$$

$$J_{rp} = C_2 P e^{-q V_{ef} / k_b T} \quad (\text{II.29})$$

y además, si el voltaje externo es cero, se conserva la igualdad de las corrientes. La densidad de corriente que pasa por la barera es

$$J_c = J_{rp} - J_{gp}' = C_1 P e^{-q \phi / k_b T} (e^{-q \Delta V_b / k_b T} - 1). \quad (\text{II.30})$$

Debido a la gran cantidad de barreras intercrystalinas en un renglón, la diferencia de potencial en una de ellas es muy pequeña comparada con  $k_b T / q$  por lo que

$$J_c \approx C_1 e^{-q \phi / k_b T} \left( \frac{q \Delta V_b}{k_b T} \right). \quad (\text{II.31})$$

Si se considera que hay  $n_1$  cristallitos por unidad de longitud, entonces  $\Delta V_b$  se puede relacionar con el voltaje aplicado V y la longitud total l en la dirección en que este se aplica mediante la expresión

$$\Delta V_b = \frac{V}{n_1 l}. \quad (\text{II.32})$$

A partir de las densidades de corriente es posible obtener la corriente que fluye al suponer un área de sección promedio para los cristales en cada renglón y sumando la aportación de los M renglones de cristallitos agregando la corriente que pasa por los renglones intercrystalinos (Ib). Finalmente, mediante las aproximaciones de que el tamaño del grano es mucho mayor que la separación intercrystalina y que la conductividad en las barreras es mucho menor que en los cristallitos, obtenemos que

$$I = \left( \frac{C_1}{n_1 k_b T} \right) q P e^{-q\phi/K_b T} \left( \frac{V\omega t}{l} \right), \quad (\text{II.33}) \text{ (Alvarez O. 1978)}$$

y por tanto si consideramos al sistema como placas paralelas,

$$I = \frac{\sigma \omega t}{l} V, \quad (\text{II.34})$$

con  $\omega$  es el ancho de la muestra; resulta que

$$\sigma = \left( \frac{C_1}{n_1 k_b T} \right) q P e^{-q\phi/K_b T}, \quad (\text{II.35}) \text{ (Alvarez O. 1978)}$$

Para este modelo el comportamiento exponencial lo dá el factor  $-q\phi/K_b T$ , de donde se observa que la energía de activación ahora depende del potencial en las fronteras de grano.

De esta manera se ilustra el tratamiento teórico del material policristalino, el cual no deja de ser idealizado pero que nos sirve para mostrar como se puede atacar el problema de la conductividad eléctrica en los semiconductores.

**EFFECTO HALL.**-En el desarrollo de los puntos anteriores se hace claro que las propiedades del semiconductor están íntimamente relacionadas con la concentración de portadores de carga  $n_0$  y  $p_0$ , sin embargo la forma de medirlos no es clara de las ecuaciones encontradas. El efecto Hall completa esta información pues permite el conocimiento de la cantidad de portadores y de su carga a partir de parámetros controlables en un laboratorio.

El efecto Hall, cuyo experimento se muestra en la figura II.5, se produce al hacer pasar un campo magnético en la dirección z a un material por el cual fluye una corriente en la dirección x, produciéndose una deflexión y acumulación de cargas en la frontera inferior del sólido. Esta acumulación de cargas produce un campo eléctrico que produce una fuerza en dirección opuesta a la producida por el campo magnético, a este campo eléctrico se le llama campo de Hall. Cuando se alcanza una situación de equilibrio ambos efectos se anulan por lo que los electrones que circulan

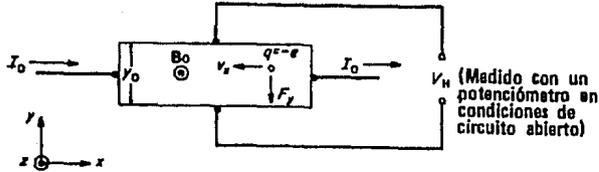


figura II.5. Geometría del experimento del efecto Hall.

no sufren ningún cambio, pero aparece una diferencia de potencial en los bordes del sólido que puede ser medida.

Si planteamos el problema dentro de un modelo de electrones libres (para metales), la fuerza ejercida sobre estos en el sólido al aplicar los campos vendrá dada por la fuerza de Lorentz, que en equilibrio (Fuerza = 0) dará la relación:

$$E_y = \frac{v_x B_0}{c} \quad (\text{II.36}).$$

con **E** y **B** los campos eléctrico y magnético respectivamente,  $v$  la velocidad de arrastre y  $c$  la velocidad de la luz.

Recordando que la corriente  $I_0$  es  $I_0 = -nev_x$  el campo de Hall  $E_y$ , se puede expresar como

$$E_y = R I_0 B_0 \quad , \quad (\text{II.37})$$

donde  $R$  se le llama coeficiente de Hall y esta dado por  $R = -\frac{1}{nec}$ .

Si en un experimento se mantiene fijo el campo magnético y se encuentra la constante de proporcionalidad  $R$  midiendo el voltaje Hall  $V_H = E_y y_0$ , es posible determinar la concentración de cargas  $n$ .

En una primera aproximación es posible aplicar la el análisis anterior cuando los portadores de carga son huecos. Sin embargo aún no se ha considerado que los efectos derivados de tener una distribución no constante de velocidades puede ser importante. Si se considera el mecanismo de dispersión de los portadores de carga, la expresión para el coeficiente de Hall se escribe en la forma

$$|R| = r \frac{1}{en}, \quad (\text{II. 38}) \quad (\text{Shalíмова K. V. 1975})$$

con  $r$  como factor de proporcionalidad.

A partir de las densidades de corriente es posible obtener la corriente que fluye al suponer un área de sección promedio para los cristales en cada renglón y sumando la aportación de los M renglones de cristalitas agregando la corriente que pasa por los renglones intercristalinos (Ib). Finalmente, mediante las aproximaciones de que el tamaño del grano es mucho mayor que la separación intercristalina y que la conductividad en las barreras es mucho menor que en los cristalitas, obtenemos que

$$I = \left( \frac{C_1}{n_1 k_b T} \right) q P e^{-q\phi/K_b T} \left( \frac{V\omega t}{l} \right), \quad (\text{II.33}) \text{ (Alvarez O. 1978)}$$

y por tanto si consideramos al sistema como placas paralelas,

$$I = \frac{\sigma \omega t}{l} V, \quad (\text{II.34})$$

con  $\omega$  es el ancho de la muestra; resulta que

$$\sigma = \left( \frac{C_1}{n_1 k_b T} \right) q P e^{-q\phi/K_b T}, \quad (\text{II.35}) \text{ (Alvarez O. 1978)}$$

Para este modelo el comportamiento exponencial lo dá el factor  $-q\phi/K_b T$ , de donde se observa que la energía de activación ahora depende del potencial en las fronteras de grano.

De esta manera se ilustra el tratamiento teórico del material policristalino, el cual no deja de ser idealizado pero que nos sirve para mostrar como se puede atacar el problema de la conductividad eléctrica en los semiconductores.

**EFECTO HALL.**-En el desarrollo de los puntos anteriores se hace claro que las propiedades del semiconductor están íntimamente relacionadas con la concentración de portadores de carga  $n_0$  y  $p_0$ , sin embargo la forma de medirlos no es clara de las ecuaciones encontradas. El efecto Hall completa esta información pues permite el conocimiento de la cantidad de portadores y de su carga a partir de parámetros controlables en un laboratorio.

El efecto Hall, cuyo experimento se muestra en la figura II.5, se produce al hacer pasar un campo magnético en la dirección z a un material por el cual fluye una corriente en la dirección x, produciéndose una deflexión y acumulación de cargas en la frontera inferior del sólido. Esta acumulación de cargas produce un campo eléctrico que produce una fuerza en dirección opuesta a la producida por el campo magnético, a este campo eléctrico se le llama campo de Hall. Cuando se alcanza una situación de equilibrio ambos efectos se anulan por lo que los electrones que circulan

Para los semiconductores atómicos, al dispersarse los portadores de carga por oscilaciones acústicas de la red cristalina, el factor de proporcionalidad es  $r = 3\pi/8$ , en el caso de dispersión por impurezas iónicas el toma el valor  $r = 1.93$  y para la dispersión de impurezas neutras  $r = 1$ .

## II.4 PROPIEDADES OPTICAS.

La aplicación de los semiconductores en una celda fotovoltaica hace que sus propiedades ópticas tengan especial relevancia, pues de éstas depende la eficiencia de la celda; este es el caso del ZnO, por lo que se tratará de explicar la interacción entre los fotones y una película delgada semiconductor de forma breve pero citando los conceptos fundamentales.

Al incidir fotones sobre la superficie de un sólido pueden llevarse a efecto cuatro fenómenos principales: que sean reflejados, transmitidos o absorbidos. Estos fenómenos pueden ser detectados macroscópicamente en base a los espectros de transmisión y de reflexión, es decir, con la relación entre ellos y la longitud de onda del fotón incidente.

Para su modelación es posible definir los siguientes parámetros, considerando  $I_0$ ,  $I_r$  e  $I_t$  como la intensidad de luz incidente, reflejada y transmitida, respectivamente (figura II.6):

*Reflectancia.* Es la fracción de luz incidente que se refleja en la superficie del sólido, es decir

$$R(\lambda) = \frac{I_r}{I_0} \quad (\text{II.39})$$

*Transmitancia.* Es la fracción de luz incidente que es transmitido a través de la película delgada, entonces,

$$T(\lambda) = \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{II.40})$$

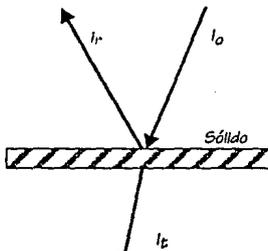


figura II.6. Luz reflejada y transmitida en un sólido

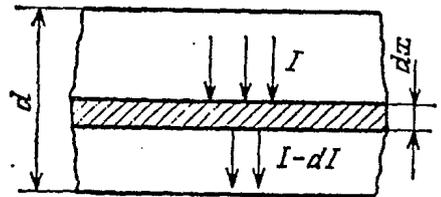


figura II.7. Absorción de la luz por un semiconductor.

**Absortancia.** Definida en relación a los parámetros anteriores como  $A(\lambda) = I - R(\lambda) - T(\lambda)$ .

Por otra parte si se designa por  $I$  a la intensidad de la luz que incide en la capa  $dx$ , como se muestra en la figura II.7, entonces la cantidad de energía absorbida  $dI$  es proporcional a la cantidad de energía incidente en la capa y al espesor de la capa absorbente:

$$-dI = \alpha I dx, \quad (\text{II.41}) \quad (\text{Shal'mova K.V. 1975})$$

donde el coeficiente de proporcionalidad  $\alpha$  es la probabilidad de absorción por unidad de longitud y en general es función de la longitud de onda, por lo que de él se obtiene el espectro de absorción de la sustancia.

Al resolver la ecuación (II.40), integrando para todo el espesor de la película, se tiene que

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (\text{II.42})$$

donde  $I$  coincide con la intensidad de la radiación que es transmitida por lo que

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)d}. \quad (\text{II.43})$$

Esta relación, en ocasiones, no refleja los resultados correctos por no tomar en cuenta detalles estructurales por lo que usualmente se trabaja como:

$$T(\lambda) = A e^{-\alpha(\lambda)d}, \quad (\text{II.44})$$

donde  $A$  es una constante que depende del material y generalmente depende del índice de refracción de la película y del sustrato.

La conexión entre los procesos microscópicos y los parámetros medibles  $R^*$  y  $T^*$  se da en el coeficiente de absorción  $\alpha$ , pues la probabilidad de absorción por unidad de longitud depende de la brecha del tipo de absorción que se lleve a efecto. En los semiconductores se distinguen cinco tipos fundamentales de absorción óptica: intrínseca, excitónica, por portadores de carga libre, extrínseca y absorción de la luz por la red cristalina (Shal'mova 1975). El proceso que interesa para el presente trabajo es el de absorción intrínseca pues esta relacionado con las transiciones a través de la brecha de banda, por lo que será examinado a continuación.

## ABSORCION INTRINSECA.

La absorción intrínseca se lleva a efecto cuando un electrón de la banda de valencia absorbe un fotón adquiriendo una energía suplementaria igual o mayor que la brecha de banda, permitiéndole

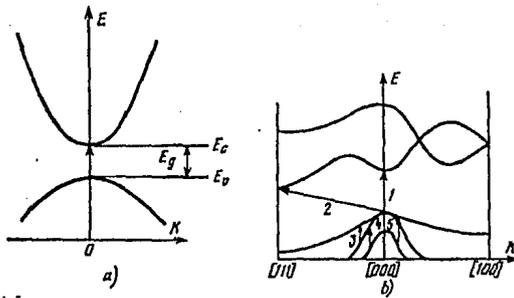


figura II.8. a) Absorción por banda directa y b) absorción por banda indirecta.

llegar a la banda de conducción. Por esta razón es necesario tener en cuenta la estructura de las bandas de energía del semiconductor.

Los semiconductores conocidos actualmente presentan dos tipos de configuración de bandas de energía: en el primero el máximo de la banda de valencia se encuentra colocado en el mismo valor de  $k$  que el mínimo de la banda de conducción (figura II.8(a)), en el segundo tipo esta coincidencia en el valor de  $k$  no existe (figura II.8 (b)) como sucede en el silicio y el germanio. La existencia de estos tipos de bandas determina que el proceso de absorción intrínseca pueda ser a banda directa, si es del primer tipo, o a banda indirecta si es el segundo tipo.

*Absorción directa.*-Un fotón al ser absorbido cede su energía  $h\nu$  y su momento  $hk$  al electrón. Cuando la transición es directa el cambio de momento es prácticamente cero, pues el vector de onda de un fotón es pequeño comparado con el de un electrón. Por esta razón las transiciones permitidas son solo en las cuales el momento se conserva denominándose también transiciones verticales.

Usando, entonces, la conservación del momento y suponiendo que en el fondo de las bandas existe simetría esférica (electrones casi libres), el balance de energía queda:

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}, \quad (\text{II.45})$$

donde  $m_r$  es la masa reducida de las masas reducidas del electrón y del hueco y  $E_g$  es el ancho de banda del semiconductor.

Si suponemos que el fotón recorre una longitud promedio  $l_f$  antes de ser absorbido entonces la probabilidad de absorción por unidad de longitud es  $1/l_f$ , por tanto

$$\alpha = \frac{1}{l_f} = \frac{1}{\tau \nu f} = g(\nu) \frac{n}{c}, \quad (\text{II.46})$$

donde  $g(\nu) = 1/t_r$  es la probabilidad de absorción por unidad de tiempo y  $\nu_r = c/\bar{n}$  es la velocidad del fotón en la sustancia por lo que  $\bar{n}$  es el índice de refracción y  $c$  la velocidad de la luz. En este sentido el problema se reduce a encontrar  $g(\nu)$ .

La probabilidad de absorción del cuanto de luz con la energía comprendida desde  $h\nu$  hasta  $h(\nu + d\nu)$  (figura II.9), es proporcional a la probabilidad de transición del electrón  $P(\nu)$  y el número de estados cuánticos en la banda de valencia  $N(\epsilon)$  en el intervalo  $-\epsilon_g - \epsilon$  hasta  $-\epsilon_g - \epsilon - d\epsilon$ , es decir

$$g(\nu)d\nu = 2P(\nu)N(\epsilon)d\epsilon, \quad (\text{II.47})$$

donde el 2 aparece de las dos posibles orientaciones de polarización de la Luz.

Sustituyendo (II.6) en (II.47) y tomando en consideración (II.45) obtenemos que

$$\alpha_d = \frac{2n(2m_r^*)^{3/2}}{c\pi h^2} P(\nu)(h\nu - \epsilon_g)^{1/2} = B(h\nu - \epsilon_g)^{1/2}, \quad (\text{II.48}). \text{ (Shal'mova K.V. 1975)}$$

donde B es un numero constante, dado que  $P(\nu)$  se mantiene prácticamente constante.

De esta forma si se obtiene experimentalmente la curva  $\alpha^2$  vs  $h\nu$  y presenta una respuesta lineal podemos suponer una transición directa y hallar la brecha de energía.

**Absorción indirecta.**-Para que se efectúe una transición indirecta, la conservación del momento del electrón no puede conservarse de la misma forma en que lo hace en una transición directa, por lo que debe estar involucrada la interacción entre electrones y vibraciones de la red, es decir, la interacción electrón-fonón. Por esta razón en la absorción indirecta existe la emisión o la absorción de un fonón.

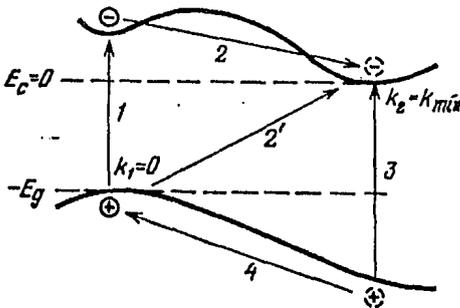


figura II.10. Transición indirecta.

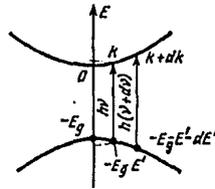


figura II.9. Transiciones directas.

Suponiendo la transición de la figura II.10 podemos observar que las dos posibilidades en la transición son siguiendo las trayectorias 1-2 y 3-4. En el primer caso se tiene que el electrón brinca por medio de una transición directa y posteriormente absorbe o, en este caso, emite un fonón llegando a la posición de mínima energía, mientras que en el segundo caso el

electrón salta a la posición mínima directamente de la banda de conducción dejando un hueco en un estado de mayor energía que el estado  $k_1 = 0$  por lo que transita absorbiendo o emitiendo, en este caso, al fonón.

Por lo tanto, la absorción de un cuanto de luz, que ocurre con la absorción de un fonón es posible cuando

$$h\nu \geq \varepsilon_g - \varepsilon_p, \quad (\text{II.49})$$

con  $\varepsilon_p$  la energía del fonón, y la emisión tendrá lugar solo cuando

$$h\nu \geq \varepsilon_g + \varepsilon_p. \quad (\text{II.50})$$

La existencia de emisión y absorción de fonones permite dividir  $\alpha$  en dos partes  $\alpha_e$  de emisión y  $\alpha_a$  de absorción tales que  $\alpha = \alpha_e + \alpha_a$ ;  $\alpha_a$  y  $\alpha_e$  son cero si las condiciones II.49 y II.50 no se cumplen.

Para calcular el coeficiente de absorción supongamos que se sigue la trayectoria 1-2 de la figura 11.8 y además que la energía del electrón de valencia es  $-\varepsilon_g - \varepsilon'$  y  $\varepsilon$  la de el electrón en la banda de conducción. El balance de energía queda

$$h\nu = \varepsilon_g + \varepsilon + \varepsilon' \pm \varepsilon_p. \quad (\text{II.51})$$

Usando II.6 el número de estados en la banda de valencia entre  $-\varepsilon_g - \varepsilon'$  y  $-\varepsilon_g - \varepsilon' - d\varepsilon$  es

$$N(\varepsilon') d\varepsilon' = a' (h\nu - \varepsilon_g - \varepsilon \pm \varepsilon_p)^{1/2} d\varepsilon', \quad (\text{II.52})$$

donde  $a'$  es una constante.

El número de pares de estados  $N(\nu) d\nu$ , entre los cuales se pueden producir transiciones indirectas con la absorción o emisión de fonones con la frecuencia en el intervalo desde  $\nu$  hasta  $\nu + d\nu$  depende tanto del número de estados en la banda de valencia  $N(\varepsilon') d\varepsilon'$ , como del número de estados en la banda de conducción  $N(\varepsilon) d\varepsilon$  (Alvares O., 1972) es decir

$$N(\nu) d\nu = N(\varepsilon') d\varepsilon' N(\varepsilon) d\varepsilon = a' a \varepsilon^{1/2} \varepsilon'^{1/2} d\varepsilon' d\varepsilon. \quad (\text{II.53})$$

Integrando esta ecuación entre 0 y la energía que puede adquirir el electrón  $\varepsilon_m = h\nu - \varepsilon_g \pm \varepsilon_p$  se obtiene el número total de pares de estados.

El factor de absorción para las transiciones indirectas con absorción de un fonón es proporcional a la densidad de aquellos estados, de los cuales se cumplen las transiciones, es decir, al número total de pares de estados y a la probabilidad relativa de absorción del fonón, o sea, a la cantidad de fonones  $N_p$  con energía  $\varepsilon_p$  que esta dado por (Shalimova K.V., 1975)

$$N_p = \frac{1}{(e^{\epsilon_p/k_b T} - 1)}, \quad (\text{II.54})$$

entonces usando II. 53 y II.54

$$\alpha_a \sim N(\nu)P(\nu)N_p = \frac{B(h\nu - \epsilon_g + \epsilon_p)^2}{e^{\epsilon_p/k_b T} - 1}; \quad (h\nu > \epsilon_g - \epsilon_p) \quad (\text{II.55})$$

donde B es constante.

Si la transición se efectúa con la emisión del fonón de energía  $\epsilon_p$ , el numero de fonones se incrementa en uno (Shalfmova 1975), por lo que

$$\alpha_c \sim N(\nu)P(\nu)(N_p + 1) = \frac{B(h\nu - \epsilon_g - \epsilon_p)^2}{1 - e^{-\epsilon_p/k_b T}}; \quad (h\nu > \epsilon_g + \epsilon_p) \quad (\text{II.56})$$

por lo que finalmente

$$\alpha = B \left[ \frac{(h\nu - \epsilon_g + \epsilon_p)^2}{e^{\epsilon_p/k_b T} - 1} + \frac{(h\nu - \epsilon_g - \epsilon_p)^2}{1 - e^{-\epsilon_p/k_b T}} \right]; \quad (h\nu > \epsilon_g + \epsilon_p) \quad (\text{II.57}) \quad (\text{Shalfmova K.V. 1975})$$

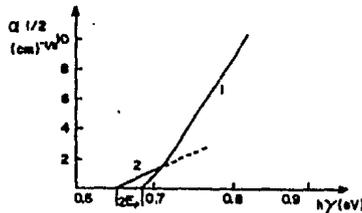


figura II.11. Dependencia de  $\alpha^{1/2}$  respecto a la energía de fotones en una transición indirecta en el germanio.

Al graficar  $\alpha^{1/2}$  vs  $h\nu$  se obtienen dos porciones de recta (figura II.11) características, las cuales corresponden a  $\alpha_c^{1/2}$  y  $\alpha_a^{1/2}$  y cuyas intersecciones con el eje  $h\nu$  corresponden a  $\epsilon_g + \epsilon_p$  y  $\epsilon_g - \epsilon_p$ . Esta situación permite hallar  $\epsilon_g$  experimentalmente si se mide  $\alpha$  en función de  $\nu$ , correlacionándolos estadísticamente.

## OPTICA DE PELICULAS DELGADAS.

Hasta este punto se ha abordado las propiedades ópticas desde un punto de vista cuántico, sin embargo los procesos que ocurren al incidir luz sobre una película delgada semiconductor pueden ser descritos desde un enfoque más clásico, partiendo de la concepción Maxwelliana de la luz, es decir de considerarla como ondas electromagnéticas. De esta forma las ondas luminosas se

describen a partir de ecuaciones de onda de los vectores de campo eléctrico y magnético. El paso de la luz de un medio a otro es descrito por estas ecuaciones y las condiciones de frontera impuestas, su solución se trabaja usualmente considerando un frente de onda plana en la frontera entre dos medios homogéneos e isotrópicos. Si se analiza las direcciones de los vectores transmitidos y reflejados en una superficie de un material mediante esta formulación se obtiene de manera directa las bien conocidas leyes de Snell de la reflexión y refracción de la luz. Si se toma en cuenta además de las direcciones las amplitudes de los vectores se obtiene la formulación de Fresnel (Abelès F. 1967).

Mediante este desarrollo es posible obtener una ecuación para la transmisión análoga a la II.43, considerando una película absorbente, resultando

$$T(\lambda) = \frac{16n_0n_s(n^2+k^2)\exp(-4\pi kd/\lambda)}{[(n_0+n)^2+k^2][(n_s+n)^2+k^2]}, \quad (\text{II.58}) \quad (\text{Abelès F. 1967}).$$

donde  $n_0$ ,  $n_s$  y  $n$  son los índices de refracción del aire, el sustrato y la película, respectivamente.  $k$  corresponde al índice de extinción de la superficie absorbente y  $d$  a su espesor.

Otro resultado importante de esta modelación es el hecho de que la luz además de tener estados energéticos definidos, presenta también diferentes estados de polarización relacionados con la intensidad de los campos en cada una de las direcciones del plano de incidencia de la onda electromagnética. La polarización elíptica es el caso más general dentro de las ondas planas. Si suponemos que esta viaja en la dirección  $z$  el vector eléctrico de la luz polarizada elípticamente esta dado por:

$$\begin{aligned} E_x &= a_1 \cos(\tau + \delta_1), \\ E_y &= a_2 \cos(\tau + \delta_2), \end{aligned} \quad (\text{II.59}) \quad (\text{McCrackin F. L. et.al. 1963})$$

donde  $\tau = \omega(t - z/c)$ , con  $\omega$  y  $c$  la frecuencia angular de la onda y la velocidad de la luz, respectivamente, y  $a_1$  y  $a_2$  las amplitudes y  $\delta_1$  y  $\delta_2$  las fases.

La representación de los estados de polarización se puede realizar utilizando los parámetros de Stokes (McCrackin F. L. et.al. 1963), los cuales transforman al estado de polarización a un punto de una esfera en un nuevo espacio. A esta esfera se le llama esfera de Poincaré.

Al pasar la luz de un medio a otro se produce un cambio en el estado de polarización y por tanto una transición de un punto a otro de la esfera de Poincaré. En estos cambios va contenida información acerca de las propiedades ópticas del material. Cuando se analiza el cambio en el estado de polarización de la luz reflejada sobre un película delgada se puede conocer además de sus propiedades ópticas su espesor. El desarrollo de estas teorías es la base para la medición del

índice de refracción y el espesor de las películas delgadas mediante técnicas conocidas con el nombre de elipsometría ( McCrackin F. L. et.al. 1963, Faucher J.A. et.al. 1958).

## 1.5 FOTOCODUCTIVIDAD.

La fotoconductividad es un parámetro muy importante cuando el material se piensa aplicar en una celda fotovoltaica, pues de esta depende la capacidad de conversión de energía luminosa a eléctrica en una unión n-p. Por esta razón se examinará, aunque de manera breve, la fundamentación teórica de esta.

La generación de los portadores de carga bajo la acción de la luz da lugar a la variación de la conductividad eléctrica  $\sigma$  del semiconductor, la que en presencia de  $\Delta n$  electrones y  $\Delta p$  huecos de desequilibrio puede ser escrita, a partir de II.23, en la forma

$$\sigma = e[(n_0 + \Delta n)\mu_n + (p_0 + \Delta p)\mu_p], \quad (\text{II.60})$$

por lo que la conductividad de desequilibrio o fotoconductividad es la diferencia entre la conductividad en oscuridad y bajo iluminación, es decir

$$\sigma_f = \sigma - \sigma_0 = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p). \quad (\text{II.61}) \text{ (Shal'mova K.V., 1975)}$$

La cantidad de portadores en exceso debe ser proporcional a la cantidad de fotones absorbidos  $\alpha I$  y al tiempo de vida que pasan los electrones o los huecos antes de decaer a su estado inicial, por esta razón

$$\Delta n_{est} = \beta \alpha I \tau_n \quad (\text{II.62})$$

$$\text{y} \quad \Delta p_{est} = \beta \alpha I \tau_p \quad (\text{II.63})$$

donde  $\beta$  es llamada coeficiente de rendimiento cuántico (Shal'mova K.V., 1975).

Por lo anterior el estado estacionario de la conductividad en desequilibrio esta dado por

$$\Delta \sigma_{est} = e\beta \alpha I (\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p), \quad (\text{II.64})$$

aquí  $\alpha$  y  $\beta$  caracterizan la interacción de la luz con la sustancia.

## DETALLES EXPERIMENTALES.

### III.1 DEPOSITO DE ZnO POR SILAR.

El depósito de ZnO se realizó usando como base a las experiencias de Ristov et.al. (1987) citadas en el capítulo I, tomando en cuenta las soluciones y concentraciones que reportan los mejores resultados. De esta forma se utilizó la solución acuosa 0.1 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnO}_2$  preparada en base a  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Un matraz de 250 ml fue usado para la preparación de la solución 0.5 M de  $\text{ZnSO}_4$  la cual fue la base de preparación de las soluciones de complejo  $\text{Zn}^{2+}$ . Dos vasos de precipitado y una parrilla eléctrica fueron empleados directamente en la reacción dispuestos en la forma que se muestra en la figura III.1, utilizándose uno de 50 ml para contener la solución compleja fría y otro de 1000 ml conteniendo 500 ml de agua hirviendo.

Los resultados obtenidos en una primera experiencia revelaron varios problemas fundamentales. Primero la dificultad para producir película, mas adelante, la inhomogeneidad de los depósitos y finalmente la gran presencia de precipitados indeseables incorporados a la muestra obtenida. En este sentido el problema central que se planteó fue el de la obtención de películas homogéneas. La forma que se adoptó para atacar este problema es prácticamente empírico pues lo único que sabemos es que la homogeneidad depende de la distribución que sigan los centros de nucleación formados en las primeras etapas de la reacción. Esta formación puede depender de muchas variables como son: la concentración y temperatura de la solución compleja, el tiempo de inmersión en agua y en solución, y la naturaleza del sustrato.

Las variables que fueron seleccionadas para la investigación fueron tres: la concentración de la solución compleja, el tiempo de permanencia en solución y el tiempo de permanencia en agua; fijando un numero de inmersiones y usando como sustratos portaobjetos de vidrio.

**CONCENTRACION DE  $\text{Zn}^{2+}$ .** - Para seleccionar una solución favorable para la obtención de películas homogéneas se fijaron el numero de inmersiones en 25 y el tiempo de permanencia en agua y solución en dos segundos, tomando tres concentraciones de  $\text{Zn}^{2+}$  distintas, a saber, 0.1M, 0.075 M y 0.05M. Se hicieron crecer diez películas para cada concentración sobre sustratos de vidrio.

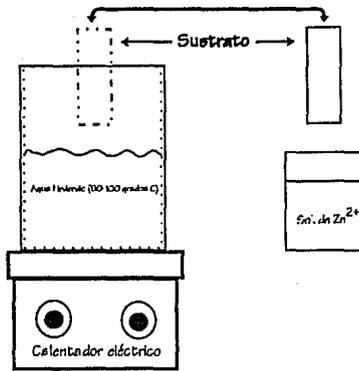


figura III.1. Sistema de depósito de ZnO

El examen visual de las muestras obtenidas dio como resultado el descartar la solución 0.05M por obtenerse solamente precipitaciones en forma de polvo. Las soluciones 0.1M y 0.075M generan pero no cubren la totalidad de la superficie inmersa, pero las porciones obtenidas son susceptibles de ser caracterizadas. La elección de una de estas soluciones fue en forma arbitraria fijándose para el trabajo posterior una concentración 0.075 M preparada con las siguientes proporciones:

*37.5 ml de solución 0.5 M de ZnSO<sub>4</sub> en agua desionizada, a la cual se le agregan 9 ml de NH<sub>4</sub>OH formándose un precipitado que se disuelve al agitar; se le agrega 200 ml enturbándose nuevamente la solución por lo que se le agregó 5 ml más de NH<sub>4</sub>OH volviéndose cristalina y quedando lista para la preparación.*

**TIEMPOS DE PERMANENCIA EN AGUA Y EN SOLUCION.-** Los tiempos de inmersión son independientes, entonces la única forma de examinarlos es fijar uno y barrer diferentes valores del otro. De esta forma fue necesario tomar un intervalo de tiempos crítico, seleccionándose entre 2 y 15 segundos de permanencia en solución y en agua. El resultado final fue que la mejor calidad se obtuvo al introducir alrededor de 10 segundos en solución y del orden de 2 seg. en agua, lográndose obtener homogeneidad en prácticamente toda la superficie del sustrato.

**NUMERO DE INMERSIONES.-** Una vez obtenida la homogeneidad el segundo problema interesante es buscar como se lleva a cabo el crecimiento de la película en relación con el numero de inmersiones así como probar la reproducibilidad de una película. Con relación a esto es necesario resaltar que la aparición de los colores debidos a la interferencia aparecen entre 10 y 15 inmersiones. Al aumentar hasta 50 inmersiones comienza a depositarse polvo sobre la película perdiendo transparencia, por esta razón se eligió examinar solamente este rango. Se obtuvieron depósitos para cada 5 inmersiones a partir de 10 y hasta 50.

De esta forma quedo configurado un lote de muestras lista para ser caracterizadas óptica y electricamente en relación con el numero de inmersiones, es decir con su espesor, así como para efectuar tratamientos térmicos que permitan modificarla ampliando sus posibles aplicaciones.

### III.2 MEDICION DEL ESPESOR.

Para la medición del espesor de las muestras depositadas, no se cuenta con un dispositivo que lo haga en forma directa. Por esta razón se plantea la medición a partir de dos técnicas indirectas, a saber, la elipsometría y la interferometría. Para este efecto se contó con dos dispositivos experimentales: un interferómetro A-Scope modelo No. 980-4020 y un elipsómetro GAERTNER SCIENTIFIC CORP.

El interferómetro funciona a partir de los patrones de interferencia provocados por las reflexiones internas en la película y en sustrato. Para observar el cambio en los patrones generados en el vidrio y en la película es necesario hacer la medición en el filo del depósito. Las películas de ZnO son poco reflectivas y esto impide la buena observación de estos patrones. Para aumentar la reflexión se depositó por evaporación una película muy delgada de aluminio sobre una sección de la muestra, lográndose el efecto deseado y la medición.

El elipsómetro se basa en las modificaciones que sufre el estado de polarización de la luz al cambiar de medio citadas en el capítulo II. El cálculo del espesor y del índice de refracción se realiza en base a un programa que resuelve numéricamente las ecuaciones de polarización (McCrackin F.L. 1963). Este programa es proporcionado por el fabricante y requiere de un conocimiento estimado del espesor y del índice de refracción para aplicarse, estos valores fueron tomados de las mediciones del interferómetro y de tablas de propiedades físicas, respectivamente.

### III.3 MICROSCOPIA Y CARACTERIZACION OPTICA.

La interacción entre la luz y la película delgada semiconductor es una fuente enorme de información por lo que es posible cuantificar muchas propiedades físicas. La selección de los parámetros que necesitamos para caracterizar ópticamente a un material depende fundamentalmente de la aplicación que se busca para éste y de los dispositivos de medición disponible. La aplicación que se pretende dar al ZnO, en nuestro caso, es como componente en una celda solar, haciendo el papel de ventana semiconductor en una unión fotovoltaica o bien como contacto transparente, por otra parte se tiene acceso a tres dispositivos de caracterización óptica: un microscopio óptico, un espectrofotómetro y un elipsómetro, por lo que la caracterización se hizo en tres partes:

- 1) *Examinación microscópica de la muestra,*
- 2) *Medición de los espectros de transmisión y de reflexión y*
- 3) *Medición del índice de refracción.*

Para efecto de análisis ópticos es necesario utilizar muestras depositadas en una sola cara del sustrato para obtener información fidedigna a cerca de la película crecida. La técnica de depósito usada genera crecimiento de ZnO en ambas caras del sustrato de vidrio por lo que es necesario limpiar una de las caras. Este proceso se llevo a cabo mediante un tratamiento con ácido crómico quedando las muestras listas para la caracterización.

### III.3.1 MICROSCOPIA.

Uno de los métodos para examinar material semiconductor es la microscopía óptica. Esta visualización microscópica permite acceder a cierta información cualitativa y cuantitativa que puede ser útil. En la mayoría de los materiales preparados por técnicas químicas el crecimiento de una película delgada no se hace en forma monocristalina, sino formándose un pequeño cristal en cada centro de nucleación del sustrato. Por esta razón el examen visual de éstas puede dar información sobre la geometría de los cristalitas y de sus dimensiones, pudiendo relacionarse con la forma en que se lleva a cabo la reacción química. Esta observación se realizó en un microscopio OLYMPUS modelo AHMT, el cual posee cuatro diferentes objetivos: 10X, 20X, 50X y 100X. Los objetivos seleccionados para la examinación fueron básicamente los de 50X y 100X tratando de enfocar los defectos o peculiaridades de cada muestra.

### III.3.2 PROPIEDADES OPTICAS.

**TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA.**- El comportamiento de la transmisión y la reflexión en la región del visible es imprescindible dadas las posibles aplicaciones del ZnO como componente en celdas fotovoltáicas. Esta caracterización se pudo realizar automáticamente mediante un espectrofotómetro SHIMADZU UV-365.

El espectrofotómetro SHIMADZU UV-365 cuenta con una cámara de medición a la cual inciden dos haces, uno de referencia y otro de medición. A esta cámara llega la luz descompuesta por un monocromador y dividida por un divisor de haz. Es posible instalar tres módulos de medición, de acuerdo a lo que se requiera medir: transmitancia, reflectancia especular o reflectancia difusa. Una vez instalado el módulo es necesario correr una línea de referencia de 100% la cual es memorizada automáticamente por el UV-365.

Para las mediciones realizadas sobre el ZnO se utilizaron el modulo de transmitancia y el de reflectancia especular utilizándose como referencia vidrio y un espejo aluminizado respectivamente.

**INDICE DE REFRACCION.**- La medición del índice de refracción se trató de realizar mediante el elipsómetro GAERTNER antes mencionado.

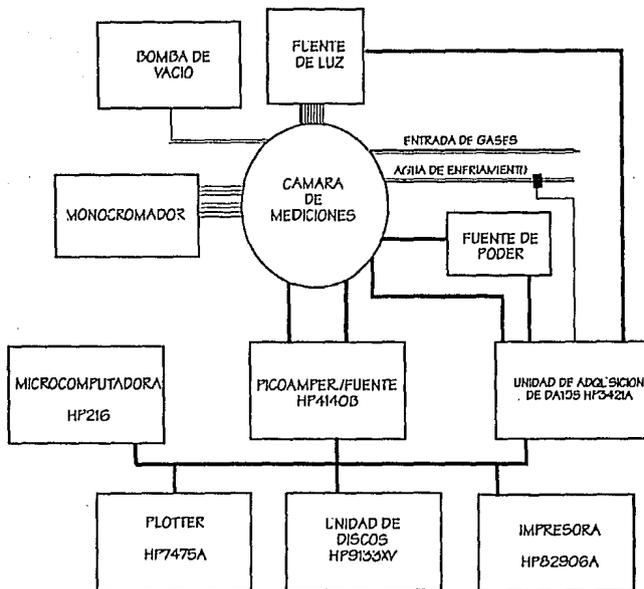


figura III.2. Diagrama del sistema de adquisición , control y procesamiento automático de datos optoelectrónicos

### III.4 CARACTERIZACION ELECTRICA.

Para la caracterización eléctrica interesan principalmente cuatro comportamientos básicos, relacionados con la aplicación de los materiales en tecnologías solares:

- 1) *La respuesta corriente-voltaje ( $I-V$ ),*
- 2) *La relación entre corriente en luz y corriente en obscuridad al aplicar un voltaje dado (fotocorriente)*
- 3) *La respuesta espectral de la corriente ( $I-\lambda$ ) y*
- 4) *La respuesta térmica de la corriente.*

Para las mediciones eléctricas se adoptó una técnica de dos puntas (Charles H.K. et.al. 1979/80) por lo que dispuso colocar dos electrodos sobre cada muestra. Estos contactos se realizaron con tintura de plata en una distribución cuadrada de 0.5 cm de lado. A la vez se empleó la técnica de punta caliente (Knight G., 1970) para conocer el tipo de portadores mayoritarios presentes en el material.

La obtención de las respuestas eléctricas se realiza en forma automatizada mediante un Sistema de Adquisición, Control y Procesamiento Automático de Datos Optoelectrónicos (SAPADO), cuyo diagrama general se muestra en la figura III.2. En el cual se pueden desarrollar

las mediciones citadas anteriormente utilizando los siguientes componentes básicos (Campos J. et.al., 1986):

- a) Computadora HP216,
- b) Picoamperímetro/Fuente de Voltaje HP4140B,
- c) Unidad de control y adquisición de datos HP3421A,
- d) Fuente de poder HP6024A,
- e) Monocromador SPEX,
- f) Fuente de luz,
- g) Cámara de medición,
- h) Equipo de cómputo asociado:
  - i) Unidad de discos HP9133XV.
  - ii) Impresora HP89206A.
  - iii) Graficadora HP7475A.
- i) Programas de adquisición control y proceso de datos.

El hecho de realizar mediciones automatizadas es de gran importancia debido a que el sistema ya configurado reduce al mínimo la posibilidad de introducir errores involuntarios así como sus incertidumbres.

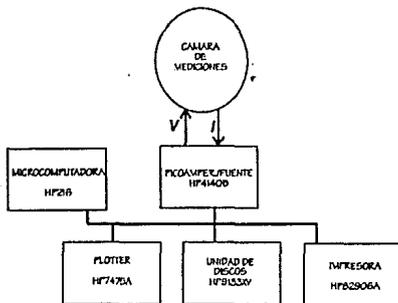


figura III.3. Módulo de medición corriente-voltaje.

Cada tipo de medición opera de manera específica y utilizando una parte del equipo disponible, por esta razón el detallar su operación y en particular los detalles tomados para la caracterización de ZnO es importante y se realiza en los siguientes puntos.

#### III.4.1 RESPUESTA I-V.

La relación corriente voltaje es de suma importancia pues de ella podemos obtener información acerca de la naturaleza del contacto metal-semiconductor y de la resistividad de la muestra.

Los dispositivos involucrados en la medición I-V son (figura III.3)

- 1) *Equipo de computo y*
- 2) *Picoamperímetro/fuente de voltaje HP4140B,*
- 3) *Programa de adquisición JIV2 desarrollado en BASIC 5.0.*

La medición se llevó a efecto en una cámara especial del sistema automatizado, realizándose mediante la aplicación sucesiva de voltajes en intervalos de tiempo seleccionados y la medición de la corriente que atraviesa los contactos. El tiempo de aplicación fue seleccionado de 3 segundos.

Para obtener información acerca de en que intervalo es conveniente realizar el grueso de las mediciones se propuso observar el comportamiento en 3 rangos de voltajes aplicados: entre -1 y 1 volt, entre -10 y 10 y finalmente entre -100 y 100.

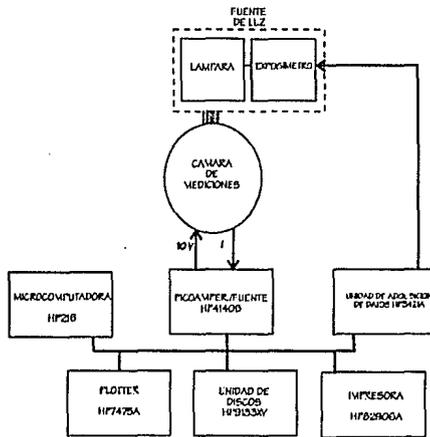


figura III.4. Módulo de medición corriente vs. tiempo.

Como se destacará más adelante las muestras presentan una resistividad muy alta lo cual provoca que al trabajar en rangos de voltaje pequeños las corrientes se encuentren cerca del límite de resolución del picoamperímetro, por este motivo se consideró como el mejor rango al intervalo entre -10 y 10 volts, realizándose así todas las mediciones.

### III.4.2 FOTOCORRIENTES.

La medición del cambio de la corriente al aplicar luz sobre la muestra es una medición de corriente vs tiempo, por esta situación el equipo del SAPADO involucrado es (figura III.4):

- 1) *Equipo de computo,*
- 2) *Picoamperímetro/ fuente HP410B,*
- 3) *Unidad de adquisición y control HP321A,*
- 4) *Fuente de luz,*
- 5) *Programa JLUZ en basic 5.0.*

La unidad HP321A controla a la fuente de luz la cual consta de un exposómetro que abre y cierra un obturador de luz mediante un tiempo prefijado ( de 0.1 a 999.9 seg), además utiliza una lámpara de tungsteno-halógeno de 600 watts que, mediante lentes y espejos emite un frente de luz aproximadamente plano y homogéneo. La lámpara se encuentra colocada sobre una ventana construida expresamente para esta medición y se procura evitar que entre luz externa al sistema.

El proceso de medición del cambio de la corriente consiste en aplicar un voltaje fijo (el cual se seleccionó en 10 volts) durante un tiempo seleccionado manteniendo la muestra en obscuridad. Transcurrido este intervalo se acciona la fuente de iluminación automáticamente sin parar el registro de datos durante otro tiempo prefijado, registrándose el aumento en la corriente por efecto de la generación de portadores de carga. Finalmente la luz se apaga para permitir observar el decaimiento de la corriente.

Los tiempos seleccionados para la medición fueron:

*Tiempo total de medición: 600 seg.*

*Tiempo en obscuridad: 300 seg.*

*Tiempo en iluminación: 200 seg.*

*Intervalo entre cada medición: 3 seg.*

### **III.4.3 RESPUESTA ESPECTRAL.**

La medición de la respuesta espectral se hace en forma semiautomática auxiliándose del sistema utilizado para la fotocorriente pero utilizando una cámara de medición distinta, la cual se encuentra conectada a un monocromador y este a su vez a una lámpara de mercurio. El monocromador es controlado automáticamente en forma separada al control de la medición, de tal forma que es necesario hacer correr una medición de corriente contra tiempo y accionar manualmente el control del monocromador, estableciéndose una equivalencia directa entre longitud de onda en el monocromador y el tiempo de medición.

Las longitudes de onda examinadas corresponden al intervalo 250-700 nm para abarcar la región visible. La medición fue programada con un tiempo total de 960 seg.. Al monocromador se lo pidió una velocidad de barrido de 0.5 nm/seg, para de esta manera utilizar solo 900 de los 960 seg disponibles para la medición. Se accionó el monocromador 30 seg después de iniciar la toma de datos por lo que concluyó el barrido 30 seg antes de terminar la medición.

### III.4.4 RESPUESTA TERMICA (Energía de Activación).

Para la medición de la respuesta térmica se utilizan los siguientes dispositivos (figura III.5):

- 1) Equipo de computo,
- 2) Picoamperímetro/fuente HP4140B,
- 3) Unidad de adquisición y control HP3421A,
- 4) Fuente de poder,
- 5) Bomba mecánica de vacío,
- 6) Programa TEMP en basic 5.0.

La respuesta térmica es la variación de la corriente en el semiconductor al aplicarle un voltaje fijo con la temperatura. La cámara de medición que se utiliza es un cilindro de acero inoxidable de 30 cm. de diámetro y 14 cm. de altura. En pocas palabras fue diseñada para realizar mediciones a diferentes temperaturas ( del ambiente a aproximadamente 350 °C), a diferentes presiones ( de 0.006 mbar a 1 atm.), bajo diferentes ambientes gaseosos, ya que cuenta con una válvula para entrada de gases y bajo diferentes intensidades de radiación luminosa. El calentamiento se lleva acabo mediante una resistencia calefactora operada con la fuente de poder HP6024A y monitoreada con un termopar fijo a la muestra y conectado a la unidad de adquisición de datos.

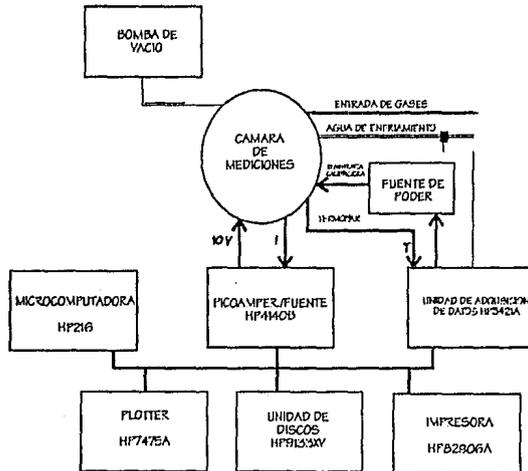


figura III.5. Módulo de medición de corriente vs. temperatura.

El sistema cuenta con enfriamiento automático, al permitir, una vez concluida la, medición el ingreso de agua fría al sistema, mediante una válvula magnética.

Las mediciones se realizaron entre 50 y 200 °C en vacío a una presión de 0.006mbar. Así mismo el programa TEMP permite controlar el aumento de temperatura (rampa de temperatura) mediante el encendido y apagado sucesivo de la fuente de poder de acuerdo con la información recibida del termopar. Por esta razón se relacionan tres variables: el tiempo, la temperatura y la corriente al aplicar un voltaje fijo de 10 volts.

Se examinó la variación de la medición al aplicar diferentes valores de la rampa de temperatura siendo estos 3 5 y 8 °C/min, así como el comportamiento de la curva  $I$  vs  $T$  en películas de diferente numero de inmersiones, fijándose una rampa de 5 °C/min.

### III.5. TRATAMIENTOS TERMICOS POSTDEPOSITO.

Al recocer películas delgadas semiconductoras ya depositadas las propiedades físicas de éstas cambia. Conocer y controlar estos cambios es de gran utilidad pues permite ampliar las posibilidades de aplicación de una película preparada por una técnica determinada en lugar de prepara películas mediante un proceso distinto. Por lo anterior es importante tener una idea de los cambios en las propiedades del ZnO al someterse a diferentes temperaturas en varios tipos de atmósfera. Para este efecto se dispuso el horneado al vacío, en aire y en aire humidificado a diferentes temperaturas en una dispositivos construidos para este efecto.

#### III.5.1 TRATAMIENTO EN VACIO.

La cámara que se usó para el Tratamiento en vacío consiste de una campana de alto vacío con un calentador eléctrico operado en base a atravesadores y monitoreado por medio de un termopar. La descripción del sistema de vacío se realiza a continuación.

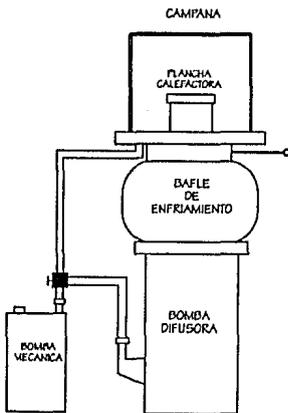


figura III.6 Sistema de vacío empleado.

El sistema de vacío utilizado consta de cuatro parte fundamentales:

- 1) *Bomba mecánica,*
- 2) *Bomba difusora,*
- 3) *Baffle de enfriamiento,*
- 4) *Campana de vacío,*

dispuestas como se muestra en la figura III.6.

**Bomba mecánica.-** Se trata de una bomba rotatoria por lo que transporta el gas mecánicamente comprimiéndolo y después sacándolo a la atmósfera. Las partes internas móviles se encuentran selladas por un fluido, usualmente aceite. La figura III.7 muestra un corte transversal de una bomba rotatoria.

Es posible realizar una clasificación del vacío (Leibold-Heraeus) de acuerdo a las regiones de presión a la cual puede llevar a una cámara sellada. Estas regiones son:

- vacío bajo : 760 a 1 torr,
- vacío medio : 1 a  $10^{-3}$  torr,
- alto vacío :  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  torr,
- ultraalto vacío: menos de  $10^{-7}$  torr de presión.

Las bombas rotatorias operan hasta la región de vacío medio por lo que el valor mínimo de presión que pueden alcanzar es del orden de  $10^{-3}$  torr. Este es el caso de la bomba usada en el laboratorio.

**Bomba difusora.-** Esta bomba es de alto vacío y alcanza presiones del orden de  $10^{-7}$  torr. Una bomba difusora (ver figura III.8) utiliza el arrastre generado por un chorro de fluido a gran velocidad sobre partículas de gas que se mueven a menor ritmo. Para este efecto utiliza aceite el cual se hace vaporizar, dentro de una caldera, mediante un calentador eléctrico. El vapor sube por la diferencia de temperaturas y se va condensando en las diferentes campanas, las cuales permiten que salga hacia abajo a gran velocidad arrastrando las moléculas de gas hacia abajo, las cuales son extraídas con ayuda de otra bomba, usualmente mecánica.

**Baffle de enfriamiento.-** Este dispositivo tiene dos funciones principales: ayudar a la condensación del aceite favoreciendo la extracción de gas y la de tener

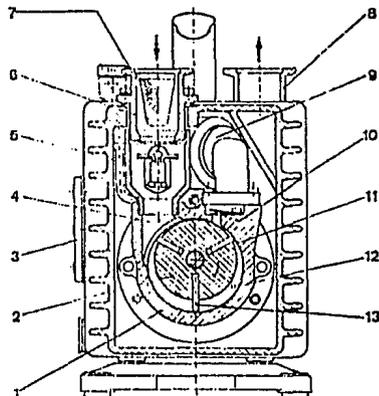


figura III.7. Corte de una bomba rotatoria de un paso.  
1 Cilindro, 2 rotor, 3 nivel de aceite, 4 estator, 5 válvula de ingreso, 6 trampa de impurezas, 7 conexión de entrada, 8 puerta de descarga, 9 contenedor de aceite, 10 válvula de descarga inmersa en aceite, 11 entrada de carga de cas, 12

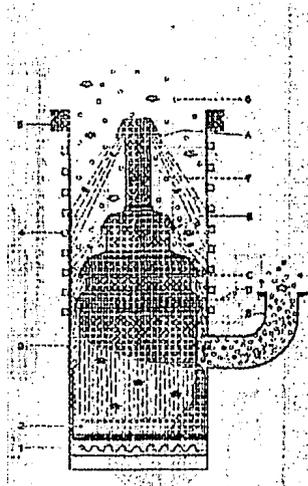


figura III.8. Modo de operación de una bomba difusora.  
1. Fuente de calor. 6. Partículas de Gas  
2. Caldera 7. Chorro de vapor  
3. Cuerpo de la bomba 8. Conexión a bomba mecánica  
4. Tubos de enfriamiento A-D cabezas de condensación  
5. Conexión de alto vacío

mayor seguridad de que no habrá contaminación de aceite en la campana.

**OPERACION DEL SISTEMA.-** La operación del sistema debe realizarse en dos etapas: un prevacío de la campana por medio de la bomba mecánica alcanzando el rango de  $10^{-3}$  torr manteniendo cerrada la acción de la bomba difusora. Esto es debido a que la operación de esta debe realizarse a partir de presiones de  $10^{-3}$  para evitar contaminación. Una vez alcanzado el vacío medio es necesario abrir la válvula que comunica a la bomba difusora con la campana y trasladar la acción de la bomba mecánica de la campana a la válvula de extracción de la difusora.

Una vez alcanzada la presión menor a la que puede llegar el sistema se inicia el proceso de calentamiento de las muestras, las cuales se colocan previamente sobre la plancha calefactora situada dentro de la campana.

Para el horneado se selecciono una muestra limpia con película solo en una cara se cortó en 5 pequeños trozos y cada uno de estos se horneó a una temperatura distinta, tomándose 100, 200, 300, 400 y 500 °C durante 1 hora a una presión de  $10^{-4}$  torr.

### III.5.2 TRATAMIENTOS EN AIRE.

Los tratamientos en aire se realizaron en un horno cilíndrico abierto a la atmósfera ilustrado en la figura III.8. Este funciona a base de una resistencia calefactora controlada por un interruptor térmico automático. Las muestras se introducen por una de las bocas del cilindro, la temperatura a que se mantienen esta monitoreado por un termopar. En el lado opuesto se introduce un flujo constante de aire para renovar constantemente el gas en el interior.

Para hacer el tratamiento en aire-vapor se usa un matraz con agua hirviendo calentado en forma sistemática por una parrilla eléctrica, conectado directamente a la boca del tubo de horneado. El vapor fluye por efecto de la presión interna y por un flujo de aire que es inyectado al matraz, de esta

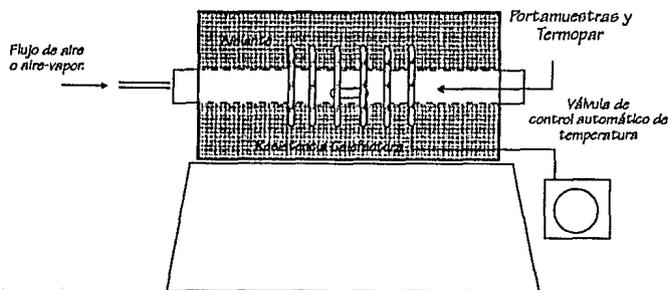


figura III.9. Horno para tratamientos en atmósfera abierta.

manera en el interior del horno se establece un flujo constante de vapor del orden de 400 ml por hora garantizándose una atmósfera rica en humedad.

El examen que se decidió realizar mediante estos tratamiento consistió en probar diferentes temperaturas de horneado (100, 200, 300 y 400 °C) y durante diferentes tiempos (1, 2, 3, 4 horas o mas) para trozos de una misma muestra.

### III.6 PRECISION DE LOS DISPOSITIVOS DE MEDICION.

La medición de las propiedades ópticas (Transmisión y reflexión) realizadas en forma automática con el espectrofotómetro SHIMADZU reportan (SHIMADZU Double Monochromator Recording Spectrophotometer Instruction Manual) una precisión en la longitud de onda de

- $\pm 0.3 \text{ nm}$  para el rango 185-400 nm
- $\pm 0.4 \text{ nm}$  para 400-800 nm y
- $\pm 0.7 \text{ nm}$  para 800-2500 nm,

con una resolución de 0.1 nm. Así mismo establece una precisión máxima en las medidas fotométricas de  $\pm 0.2\%$  sobre todas los rangos de  $\lambda$ .

Las mediciones en el SAPADO son realizadas por el picoamperímetro/fuente HP4140B. La precisión del sistema esta dada por la precisión de este dispositivo operado en modo automático. Para las mediciones I-V el sistema utiliza un voltaje de salida aplicado en forma de escalera, su precisión para el intervalo de -10 a 10 volts es de  $\pm (0.07\% + 11\text{mV})$ . En las mediciones de respuesta a la luz se aplica un voltaje constante, que en el mismo rango presenta la misma precisión.

Las corrientes medidas en las respuestas eléctricas presentan diferentes valores para los rangos de operación del sistema, sin embargo al efectuarse la medición automáticamente el cambio en las escalas también lo es y por tanto lo mejor es asignarle el máximo valor que se tenga. Las precisiones en las diferentes escalas son (HP4140B Operation and Service Manual):

- $\pm 0.5\%$  entre  $10^{-2}$ - $10^{-9}$ ,
- $\pm 2\%$  para  $10^{-10}$ ,
- $\pm 5\%$  para  $10^{-11}$  y
- $\pm 5\%$  para  $10^{-12}$ .

Por lo que la precisión de la medición se coloca en  $\pm 5\%$ .

La medición de la temperatura en las respuestas térmicas las hace la Unida de Adquisición y Control de Datos HP3421A, auxiliada de un termopar. Por esta razón los datos adquiridos son voltajes directos. La precisión de los voltajes de entrada para las condiciones usadas (23 °C, 1 hora de calentamiento y del orden de 1 año de uso) es de  $\pm 0.0194 \%$  (HP3421A Service Manual).

## CARACTERIZACION OPTOELECTRONICA.

### IV.1. PROPIEDADES FISICAS Y PARAMETROS DE PREPARACION.

#### IV.1.1 MICROSCOPIA OPTICA.

El primer examen cualitativo realizado a las películas fue la observación microscópica. Esta permitió hacer un seguimiento de los cambios fundamentales operados durante el crecimiento de la película. La figura IV.1 muestra la secuencia fotográfica del crecimiento para muestras de 15, 30 y 50 inmersiones, amplificadas 250 y 500 veces.

Al observar las fotografías podemos destacar algunos puntos importantes:

a) En todas las películas aparece una estructura granulada en la superficie provocada, probablemente por "polvos" de hidróxidos de zinc precipitados durante la reacción química. La formación de precipitados de hidróxido de zinc ( $Zn(OH)_2$ ) se produce por agregar bases y estos disuelven en exceso de amoníaco ( $NH_4$ ) concentrado (Cotton, Wilkinson, 1986). Por esta razón al agregar hidróxido de amonio en pocas cantidades se forma un precipitado y con cantidades mayores éste desaparece, aumentándose su tiempo de formación. La evidencia de que lo que observamos son precipitados incorporados a la película da el hecho de que es posible observar sectores con coloraciones más claras y con textura más uniforme. Sin embargo solo un análisis con rayos X puede comprobarnos qué contiene la película.

b) Para las películas de menor número de inmersiones es característico la presencia de huecos en los que no ha crecido todavía material, la figura IV.1 a revela esta situación enfocándose una zona, del orden de  $10\mu m$ , donde no ha habido crecimiento. Esto indica que los centros de nucleación no se distribuyen de manera homogénea y probablemente se continúan formando.

c) Al aumentar el número de inmersiones ( del orden de 30) es posible observar el relleno de algunos huecos y la aparición de capas más compactamente unidas. Con la ayuda del contraste en los colores logrado con un polarizador interno del microscopio es posible distinguir el crecimiento de la película al notarse un cambio en la coloración de tonalidades café y verde, para 15 inmersiones, a partes amarillas y puntos rojos a 30 inmersiones. La figura IV.1b nos muestra los sectores mas

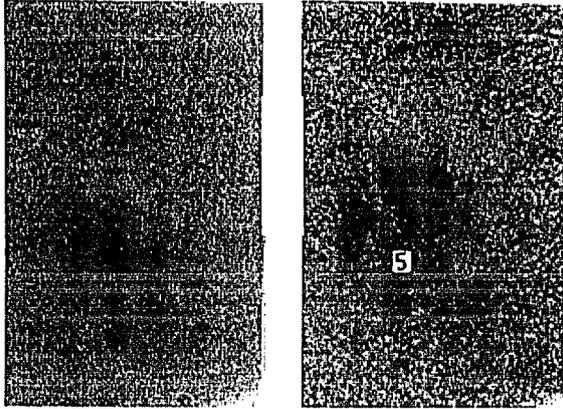


figura IV.1a. Película obtenida mediante 15 inmersiones ampliada 250 (izquierda) y 500 veces (derecha).

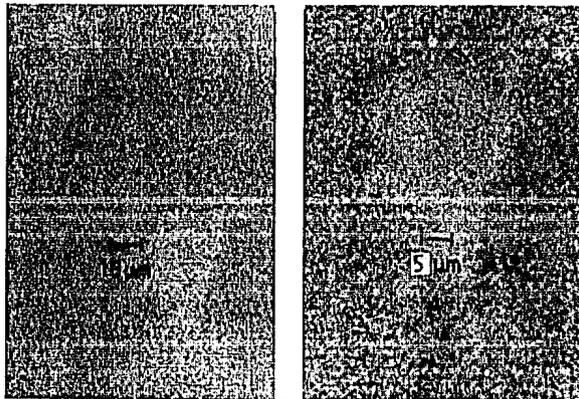


figura IV.1b. Película de 30 inmersiones ampliada 250 y 500 veces.

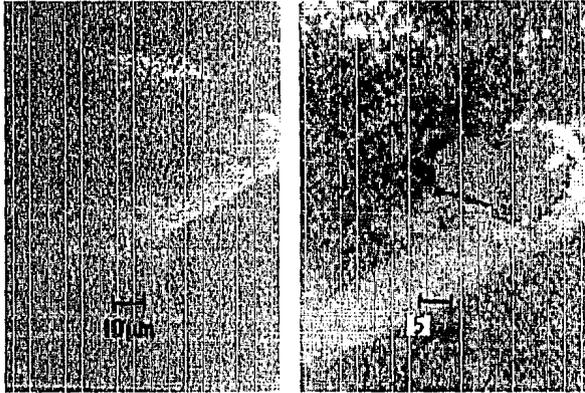


figura IV.1c. Película de 50 inmersiones ampliada 250 y 500 veces.

compactos con las tonalidades mas claras, correspondientes a los amarillos con puntos rojos. En esta etapa los centros de nucleación ya se formaron y el crecimiento se hace más uniformemente.

d) Para 50 inmersiones el detalle mas caracterfstico es la aparición de gránulos de tamaño más grande y de tonalidades blancas, que podemos identificar como precipitados de hidróxido de zinc de gran tamaño incorporados a la película y que sin duda tiene un efecto en la opacidad presente a simple vista. La razón por la cual sucede esto es por que el tiempo transcurrido hasta completar las 50 inmersiones es suficiente para que se precipiten gran cantidad de hidróxidos y probablemente otros productos de la reacción, los cuales se observan tanto en la solución como en el agua. La figura IV.1c muestra un ralladura que permite observar una porción de vidrio de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$  de ancho, y en la parte superior los depósitos blancos que suponemos son de hidróxidos de zinc.

#### IV.1.2 ESPESOR E INDICE DE REFRACCION.

La medición del espesor de las películas delgadas semiconductoras es, en general, uno de los problemas más importantes dentro de los procesos de caracterización, y en particular constituyó la principal dificultad enfrentada. La carencia del elipsómetro o el interferómetro en el laboratorio agravan esta situación. Sin embargo gracias a la posibilidad de acceso a estos dispositivos en las

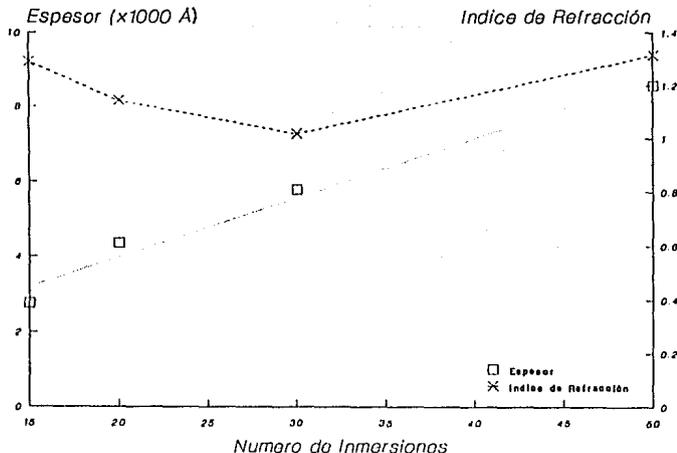


Figura IV.2. Espesor e índice de refracción para 4 películas de diferentes inmersiones, obtenidos mediante un análisis elipsométrico.

instalaciones del IIM fue posible medir algunas muestras para tener una estimación de la razón de crecimiento de las películas en relación con el número de inmersiones sucesivas en las soluciones.

El interferómetro Scope 980-4020 permitió estimar el valor del espesor de dos muestras, el cual resultó del orden de  $1753 \text{ \AA}$  para una película de 15 inmersiones y  $2477 \text{ \AA}$  en una de 20 inmersiones, con lo que obtenemos una primera noción de la razón de crecimiento, correspondiente a  $145 \text{ \AA/inmersión}$ . Los espesores medidos pueden ser utilizados para aplicar la técnica de elipsometría la cual, como se vio en el capítulo III requiere de un valor esperado tanto del espesor como del índice de refracción. El valor esperado del índice de refracción fue obtenido del Handbook of Chemistry and Physics (1985-1986) el cual establece para el ZnO dos valores posibles 2.008 y 2.029.

Los resultados obtenidos por el análisis elipsométrico se encuentran resumidos en la figura IV.2. Para las películas de 15 y 20 inmersiones los espesores calculados son:  $2771$  y  $4347 \text{ \AA}$ , respectivamente, esto significa errores de 58% y 75% con respecto a la medición anterior. Dada esta discrepancia es fácil dudar de la confiabilidad de alguno de los dos, o de ambos, métodos. Sin embargo la interferometría, aunque sabemos que no es muy precisa, es una medición mas directa. Por otro lado el programa de computadora proporcionado por el fabricante del elipsómetro para el calculo de los parámetros de la película no establece la validez general de sus resultados, y lo único que se sabe es que su diseño es específico para películas depositadas sobre silicio. Los valores obtenidos para el índice de refracción, los cuales oscilan entre 1 y 1.4, corroboran estas afirmaciones, pues los óxidos metálicos presentan por lo general valores mas altos.

Para resolver este problema sería ideal contar con una medición alternativa hecha en forma directa, realizada mediante un perfilómetro o un microscopio electrónico. Sin embargo estos estudios no se incluyen en el presente trabajo. Existe otro método indirecto que puede ser aplicado para la estimación del espesor: usar los patrones de interferencia provocados por la diferencia de camino óptico en las reflexiones internas de la película presentes en los espectros de transmisión y de reflexión. Esta estimación se realizará y discutirá más adelante a manera de complemento

### IV.1.3 PROPIEDADES OPTICAS.

Los espectros de transmisión y de reflexión fueron obtenidos como base de la caracterización óptica. Las figuras IV.3 y IV.4 muestra las mediciones de transmisión y reflexión obtenidas en el espectrofotómetro SHIMADZU, para 4 muestras de diferentes inmersiones, abarcando desde el ultravioleta hasta el cercano infrarrojo.

#### IV.1.3.1 TRANSMISION.

Cualitativamente es posible observar dos detalles importantes en los espectros de transmisión (fig. IV.3):

- todas las muestras presentan alta transmisión en el cercano infrarrojo, (800-2500 nm) del orden de 80% independientemente del espesor,
- en la región del visible se manifiesta el efecto del espesor y de la absorción del material, observándose una baja considerable en la transmisión mientras mas inmersiones presenta la película. Esto es natural pues a más inmersiones debe corresponder un espesor mayor.

En la película de 20 inmersiones se observa la drástica disminución de la transmisión para 500 nm, debida a que se alcanza su borde de absorción. Por esta razón en este espectro es posible definir el borde de absorción con relativa facilidad, teniendo la seguridad de que la estimación es buena. El criterio usado para definirlo fue tomando el punto en el cual la pendiente de la curva de transmisión fuera máxima, este punto corresponde a la región en que la transmisión alcanza 40% y lo hace para una longitud de onda del orden de 370 nm. Si el borde de absorción aparece en 370 nm entonces podemos estimar que el

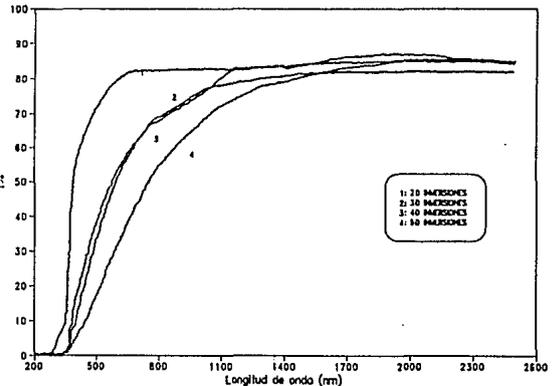


figura IV.3. Espectros de transmisión.

ancho de banda es del orden de 3.35 eV. En la tabla I.3 (capítulo I) se reporta un ancho de banda óptico de 3.3 eV para el ZnO<sub>x</sub> depositado por rocío pirolítico lo que habla muy bien de nuestra estimación.

En las películas de mayor espesor el decaimiento es bastante suave por lo que no es posible dar un valor de la misma manera para el borde de absorción sin tener un error muy grande.

#### IV.1.3.2 REFLEXION.

Los espectros de reflexión (fig. IV.4) muestran claramente la existencia de patrones de interferencia provocados por las reflexiones múltiples en la superficie de la película y en la interfase con el sustrato. Estos patrones aparecen frecuentemente, estando relacionados con el aumento en el espesor y de hecho son base de diferentes técnicas indirectas de determinación del ancho de la película y de sus constantes ópticas (Harric N. J.1971, Minkov D. A.1989).

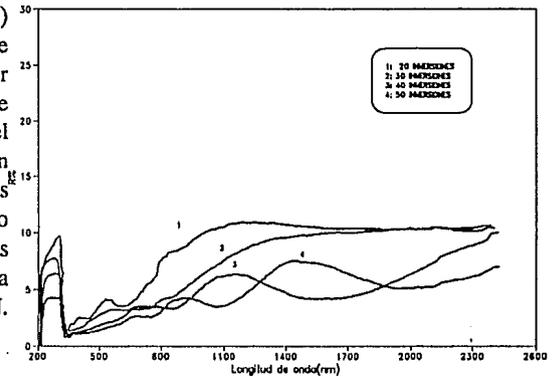


figura IV.4. Espectros de reflexión.

De la figura IV.4 podemos destacar que los patrones de interferencia se hacen mas definidos al aumentar el espesor, apareciendo con claridad solo en las películas de 40 y 50 inmersiones. Si consideramos al índice de refracción igual a 2 y suponiendolo constante para las longitudes de onda lejanas al borde de absorción podemos calcular el espesor mediante la expresión:

$$d = \frac{1}{2n \Delta \nu_{if}} \quad (\text{Harric N.J. 1971}),$$

con  $\Delta \nu_{if}$  la diferencia de los números de onda correspondientes a los mínimos o máximos seleccionados como principio y fin de la franja y  $n$  el índice de refracción. Esta ecuación considera una sola franja e incidencia normal.

Los espesores calculados mediante este método se encuentran en la tabla IV.1, en la que están contenidos los valores evaluados tomando, primero, las diferencias entre los máximos consecutivos y, segundo, entre los mínimos consecutivos. Los resultados caen dentro del orden estimado en la sección I.2, sin embargo no es posible hacer el cálculo para las películas de 15 y 20 inmersiones que se estimaron anteriormente y comparar de manera rigurosa. Si suponemos que la razón de

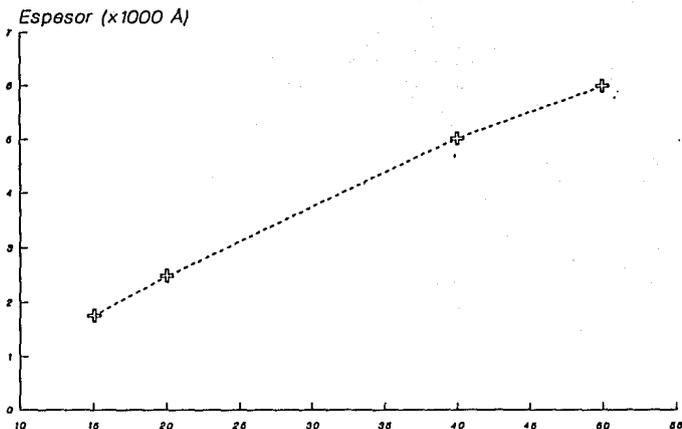


figura IV.5. Espesor para 4 películas de diferentes inmersiones obtenidos mediante el interferómetro y el espectro de reflexión.

crecimiento estimada para las películas al pasar de 15 a 20 inmersiones, con el interferómetro, se mantiene constante esperaríamos que la película de 50 inmersiones tendría un espesor del orden de 6820 Å°, es decir, cercano al obtenido por este método. Esto hace dudar más de los cálculos elipsométricos concluyéndose que el programa de computo usado no es válido para éste material.

**TABLA IV.1**

Inmersiones	$d(\text{min-min}) \text{ Å}^\circ$	$d(\text{max-max}) \text{ Å}^\circ$
40	4530	5490
50	5900	6050

Promediando los valores de la tabla IV.1 obtenemos un espesor de 5010 Å° para 40 inmersiones y 5975 Å° para 50 inmersiones, lo que nos permite evaluar la razón de crecimiento en 96.5 Å° por inmersión. Aparentemente la razón de crecimiento disminuye alejándose de un crecimiento lineal; esta situación puede deberse a la influencia de el cambio de concentración en la solución provocado por el material depositado y el precipitado que se forma al transcurrir el tiempo por efecto de la sobresaturación, esto implica la imposibilidad de mantener eternamente la misma razón de crecimiento. La figura IV.5 resume la tendencia del crecimiento usando los valores medidos en el interferómetro y los calculados en esta sección.

Por otra parte los picos de reflexión en la región del visible deben de corresponden a los colores que aparecen sucesivamente durante el crecimiento de la película, sin embargo, en este rango el porcentaje reflejado es muy bajo, del orden de 5% por lo que el espectrofotómetro no permite resolverlos con claridad.

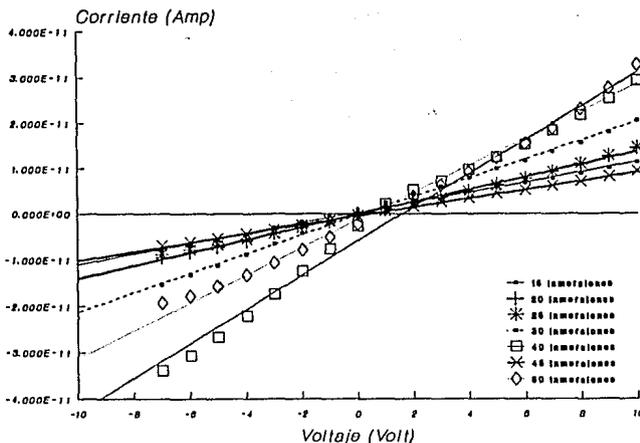


figura IV.6. Respuesta I-V para varias muestras de diferente número de inmersiones.

## IV.1.4 PROPIEDADES ELECTRICAS.

### IV.1.4.1 RESPUESTA I-V.

La figura IV.6 muestra la respuesta I-V obtenida mediante el SAPADO, para 7 películas diferentes preparadas con diferencia de 5 inmersiones, entre -10 y 10 volts. Las corrientes generadas se encuentran del orden de  $10^{-11}$  amperes lo que nos da una resistividad muy alta; este resultado es semejante al citado por Ristov et.al.(1987) y permite afirmar que el ZnO así depositado tiene buena estequiometría, es decir que el número de átomos de Zn y O son prácticamente los mismos. El tener estas proporciones permite establecer que el material se comporta como un semiconductor intrínseco.

Cualitativamente la relación  $I$  vs  $V$  sigue un comportamiento lineal en este rango de voltajes por lo que es posible trabajar considerando a la unión tinta de plata - ZnO como ohmica de este punto en adelante.

Ajustando por mínimos cuadrados los datos de la figura IV.6 se obtuvo el inverso de la resistencia ( $R^{-1}$ ) de la película como pendiente de la recta hallada, la desviación estándar máxima de estos valores fue de 3.5%. Esta resistencia corresponde a la resistencia de cuadro, pues la geometría de los contactos fue fijada como cuadros de 0.5 cm de ancho para todas las películas. Si suponemos

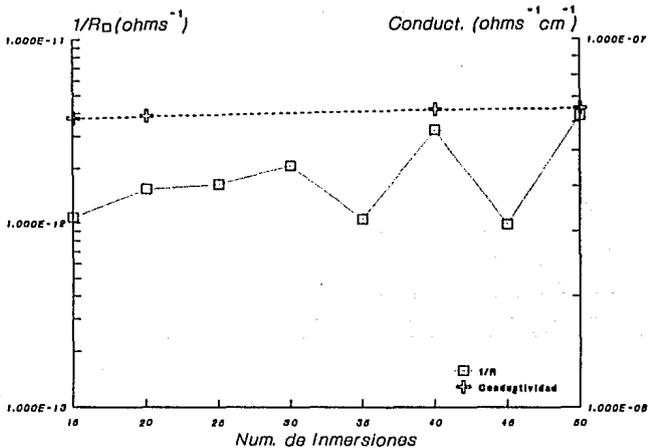


figura IV.7. Variación de  $1/R$  y  $\sigma$  con respecto al numero de inmersiones

que el campo eléctrico es homogéneo y la inyección de cargas es aproximadamente cual si fuera suministrado por placas paralelas (ecuación II.34), entonces, aplicando la ley de ohm ( $V=RI$ ),  $R=\rho/d$  con  $d$  el espesor y  $\rho$  la resistividad, o bien  $1/R=\sigma d$  con  $\sigma$  la conductividad.

Conociendo  $1/R$  y  $d$  es posible determinar la conductividad  $\sigma$ . Si tomamos las mediciones del espesor logradas con el interferómetro (sección I.2) para 15 y 20 inmersiones y las realizadas con los espectros de reflexión para 40 y 50 podemos estimar 4 valores de la conductividad resumidos la figura IV.7. La tendencia mostrada permite concluir la independencia entre conductividad eléctrica y numero de inmersiones y cuantificarla del orden de  $(6.325 \pm 0.215) \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Este resultado es importante pues nos dice que la conductividad de las muestras depositadas es independiente del número de inmersiones con que sean preparadas.

Las mediciones realizadas hasta este punto no permiten conocer el tipo de portadores mayoritarios presentes en el material, para tener esta información cualitativamente se utilizó la prueba de la punta caliente obteniéndose que el material es ligeramente n.

#### IV.1.4.2 RESPUESTA TERMICA.

La respuesta térmica es esperada como un exponencial del inverso de la temperatura, por esta razón su presentación en la figura IV.8 se hace mediante la curva  $\ln(1/R)$  vs  $1000/T$  para tres muestras de espesores conocidos y correspondientes a 15, 30 y 50 inmersiones.

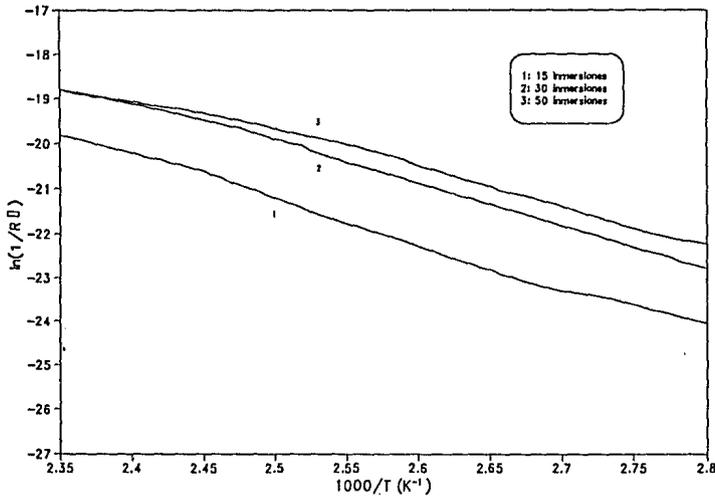


figura IV.8. Respuesta térmica para 15, 30 y 50 inmersiones.

La respuesta no es claramente lineal pero es posible fijar un rango de comportamiento lineal y ajustar una recta en él. Tomando el intervalo de 2.35 (425.5 °K) a 2.8 (357 °K)  $1000/°K^{-1}$  obtenemos coeficientes de correlación del orden de 0.99 y una desviación estándar máxima en las pendientes de 0.95% por lo que los ajustes son bastante buenos. Las pendientes de estas rectas deben corresponder a la energía de activación dividida por la constante de Boltzmann, una vez realizados los cálculos obtenemos energías de activación del orden de 0.8 eV. El resumen de estos resultados se encuentran contenidos en la tabla IV.2.

**TABLA IV.2**

Inmersiones	Energía de act.(J)	Energía de act. (eV)
15	$1.38 \times 10^{-19}$	0.86
30	$1.39 \times 10^{-19}$	0.87
50	$1.19 \times 10^{-19}$	0.74

Promediando los tres valores obtenemos una energía de activación igual a 0.823 eV con una desviación máxima de 0.083 eV. Este resultado queda dentro de los valores medidos para este material producido con la misma técnica por Ristov et.al.(1987) y posibilitan el establecer la independencia entre energía de activación y espesor en el presente trabajo, estableciéndose la siguiente relación empírica:

$$R = R_0 e^{0.823 eV / k_B T}$$

válida para el rango de temperaturas expuesta.

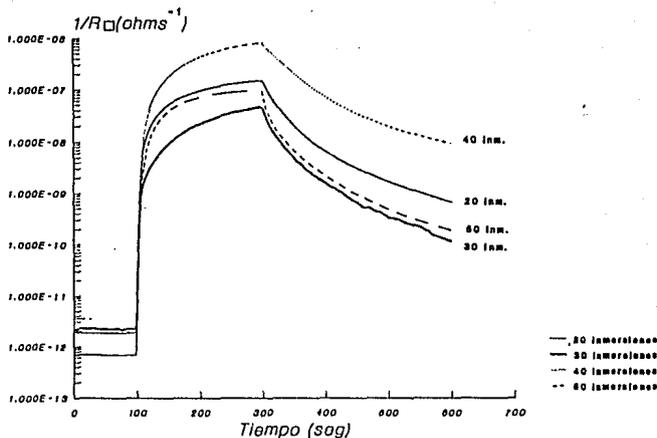


figura IV.8. Respuesta a la luz de ZnO preparado con 20, 30, 40 y 50 inmersiones.

#### IV.1.4.3 FOTO-RESPUESTA.

Para empezar es necesario aclarar que los resultados presentados son relativos a la lámpara de tungsteno halógeno, con una potencia incidente del orden de  $600 \text{ W/m}^2$ . El comportamiento eléctrico debido a una radiación ionizante debe presentar una dependencia tanto a la intensidad como a la longitud de onda de la luz incidente. La respuesta espectral se presenta en la siguiente sección, mientras que la dependencia a la potencia no se discute en este trabajo.

Los puntos considerados de mayor importancia en la respuesta eléctrica bajo iluminación son: la presentación de los estados transitorios (temporal) y la relación entre corriente en luz y oscuridad para las diferentes películas, discutidos a continuación.

#### RESPUESTA TEMPORAL.

La figura IV.9 presenta la respuesta a la luz de Tungsteno-Halógeno obtenida para películas de diferentes espesores, obtenidas con diferencia de diez inmersiones. La presentación se hace semilogarítmica, con el objeto de resaltar los ordenes de magnitud involucrados. Este comportamiento presenta ciertas características importantes:

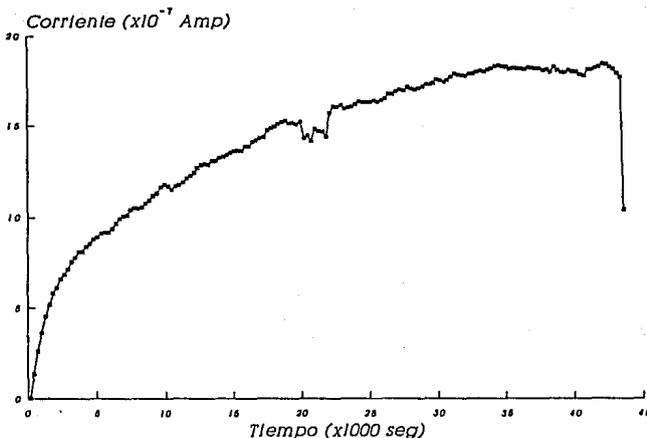


figura IV.10. Respuesta a la lámpara de tungsteno-halógeno durante 12 horas para una muestra de 20 inmersiones.

a) Al accionarse la lámpara (100 segundos después de iniciarse la medición) se observa una respuesta rápida que hace aumentar la corriente aproximadamente tres ordenes de magnitud en pocos segundos. Este aumento debe ser el producido por la generación provocada por los fotones al ser absorbidos por electrones en la banda de valencia.

b) Posteriormente encontramos que el aumento comienza a hacerse mas lento abarcando varias décadas mas, pero de manera distinta para las diferentes película. En este período estamos observando los efectos producidos por la existencia de fronteras de grano superpuestas con cierta generación térmica estimulada por el aumento de temperatura de la lámpara.

c) Después de 200 seg (3 min. 20 seg ) no se ha alcanzado un estado estacionario, el cual aparentemente no se alcanza aún después de 12 horas (figura IV.10), esto sucede, por estar superpuestos efectos de atrapamiento electrónico y generación térmica, este último debido al calentamiento que sufre la cámara por efecto de la iluminación. Se midió que después de 20 minutos la cámara alcanzó los 50 °C. Por esta razón consideraremos, de aquí en adelante, como corriente en iluminación a la que se alcance después de 200 segundos.

d) Al desconectar la lámpara observamos un decaimiento lento el cual se encuentra en algunos materiales policristalinos depositados químicamente, y aparentemente provocado por la creación de estados energéticos que tienen el papel de centros de atrapamiento electrónico, los cuales

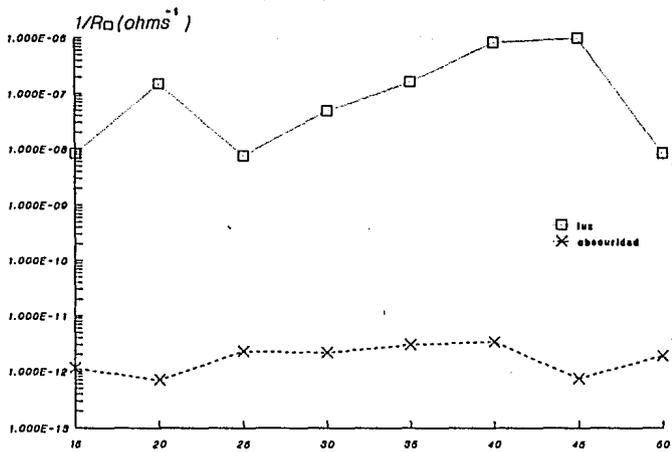


figura IV.11.  $1/R$  en obscuridad y en luz para películas preparadas con distinto número de inmersiones.

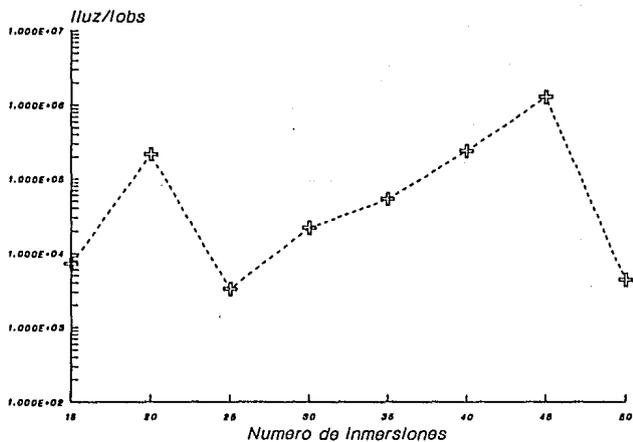


figura IV.12. Razón Corriente en luz/ Corriente en obscuridad en función del número de inmersiones durante el depósito.

retardan su decaimiento. El oxígeno absorbido químicamente durante la reacción y su presencia junto con otras moléculas de aire en las fronteras de grano pueden ser los responsables de la aparición de estos centros de atrapamiento (Nair P. K. 1987).

## COMPORTAMIENTO BAJO ILUMINACION VS. NUMERO DE INMERSIONES.

Si de la figura IV.9 se toma la corriente en oscuridad (los primeros 100 segundos) y la máxima corriente lograda bajo iluminación (a 300 seg), para cada película obtenemos la relación entre inversos de la resistencia de cuadro y numero de inmersiones presentada en la figura IV.11. De esta podemos observar que los valores de  $I/R$  varían más ( hasta dos décadas) que los de corriente en oscuridad obteniéndose el valor más alto para 45 inmersiones, el cual corresponde a la mayor conductividad bajo iluminación. Sin embargo al considerar el espesor de las muestras, medido anteriormente, la conductividad mas alta la presenta la muestra de 40 inmersiones, la cual, alcanza un valor de  $0.016 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Aparentemente hay una tendencia al aumento de la corriente en luz, sin embargo no es completamente clara, y solo podemos afirmar que la fotoconductividad es sensible a algún parámetro con poco o ningún control durante el depósito. La figura IV.12 muestra la razón entre las corrientes en luz y oscuridad obteniéndose valores entre  $3 \times 10^3$  y  $1.3 \times 10^6$ , los cuales son muy altos.

### IV.1.4.4 RESPUESTA ESPECTRAL.

En la discusión de la fotocorriente se habló de la respuesta del material a la luz blanca, sin embargo en los semiconductores, la generación de portadores depende de la probabilidad de absorción de fotones, la cual como se ha discutido tiene una fuerte dependencia de la longitud de onda. El conocer en que intervalos de longitudes de onda se lleva a efecto la absorción ayuda a enfocar de manera mas eficiente sus aplicaciones.

Recordando que la respuesta espectral la estamos definiendo como la cantidad de corriente generada por unidad de energía luminosa incidente en una unidad de área y por unidad de tiempo, tenemos que su obtención no es posible hacerla de manera directa; se requiere la medición del espectro energético de la lámpara. Para este efecto se utilizó un fotomultiplicador cuya curva de calibración (Corriente/Energía) es conocida. El calculo indirecto introduce mas errores en nuestras mediciones disminuyendo los detalles del espectro, sin embargo, dado que lo que nos interesa es conocer el intervalo en que se lleva a cabo la mayor absorción y no el valor cuantitativo de sus picos, es de útil llevarlo a cabo.

El proceso de obtención de la respuesta espectral se describe de forma detallada en los siguientes puntos:

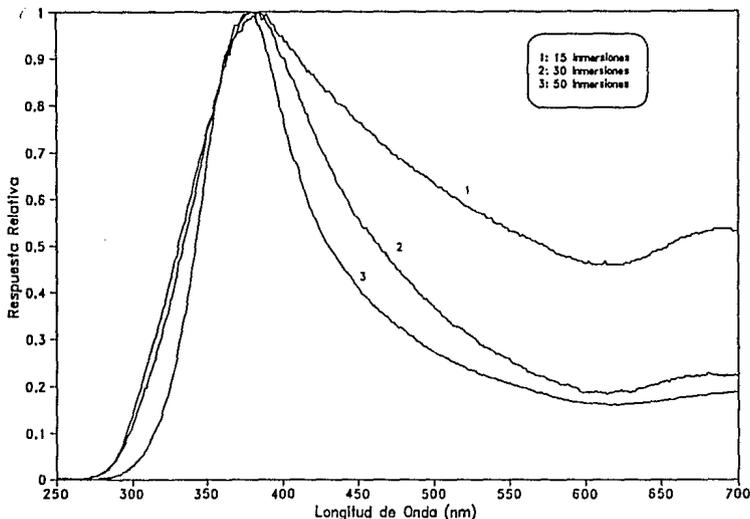


figura IV.13. Espectro de la corriente fotogenerada normalizado para películas de ZnO preparadas con 15 30 y 50 inmersiones.

a) Obtención de la respuesta del ZnO a la lámpara de Tungsteno-Halógeno.- La respuesta espectral de la corriente se obtuvo mediante el SAPADO para películas de 15, 30 y 50 con la lámpara de tungsteno-halógeno. Como el interés principal es conocer cualitativamente la respuesta espectral es de utilidad adimensionalizar, colocando el cero de respuesta en la corriente en oscuridad y normalizando respecto al máximo medido (figura IV.13). Todas ellas presentan un pico entre 300 y 450 nm pero hay una dependencia fuerte de la cantidad de corriente generada con respecto al número de inmersiones.

Sin embargo aún no se conoce qué intensidad de energía llega en estas longitudes de onda, es necesario determinarla mediante otro dispositivo ya calibrado, en nuestro caso un fotomultiplicador.

b) Cálculo del espectro energético de la lámpara de Tungsteno-Halógeno.- Para conocer la respuesta energética de la lámpara es necesario hacer uso de la curva de calibración del fotomultiplicador (figura IV.14a) y de su espectro de corriente (figura IV.14b). La curva de calibración esta dada en corriente por flujo de energía porcentual para cada longitud de onda. Al dividir la curva de corriente vs. longitud de onda por la curva de calibración obtenemos la respuesta energética relativa (figura IV.15 energía).

c) Cálculo de la respuesta espectral relativa del ZnO. Finalmente al dividir punto a punto las curvas normalizadas de la respuesta de las películas de ZnO presentadas en la figura IV.11 por la respuesta energética de la lámpara exhibida en la figura IV.13 y normalizando nuevamente obtenemos la

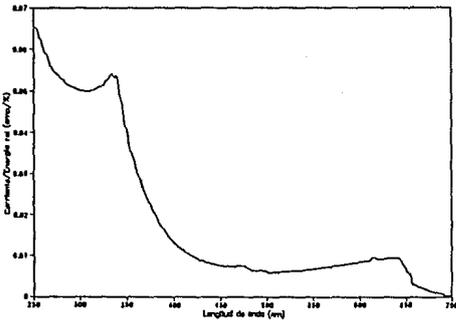


figura IV.14 a. Curva de calibración del fotomultiplicador.

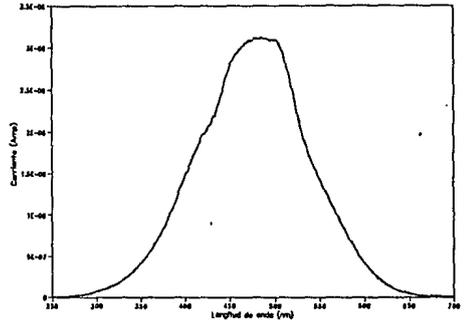


figura IV.14b. Curva de respuesta a la lámpara de TH del fotomultiplicador.

respuesta espectral relativa (figura IV.16).

La respuesta espectral obtenida denota que la generación de portadores se lleva a efecto para longitudes de onda comprendidas entre 250 y 400 nm, es decir para fotones más energéticos. A partir de los 400 nm se observa que no hay un cambio en la respuesta relativa, esto quiere decir que la absorción de fotones ha cesado; este valor corresponde al borde de absorción, el cual es cercano

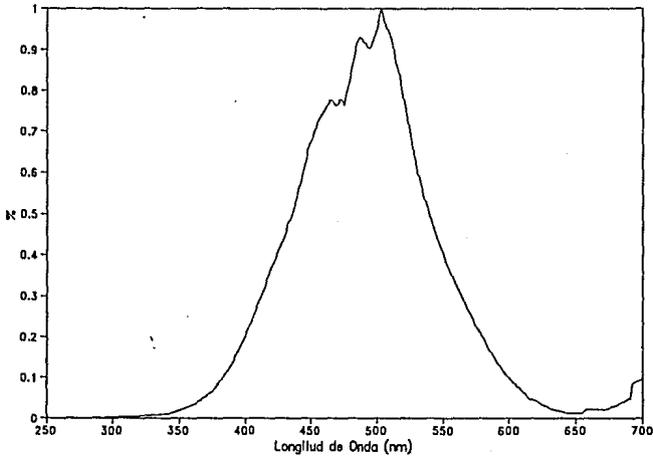


figura IV.15. Espectro energético de la lámpara de T-H normalizado.

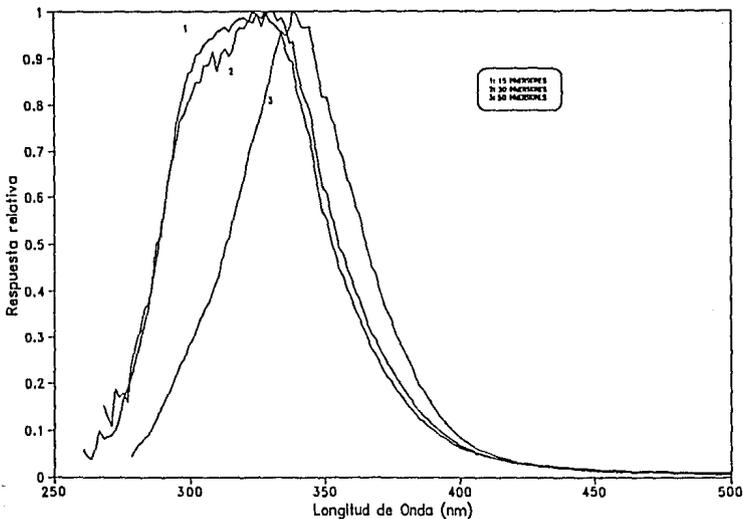


figura IV.16. Respuesta espectral relativa del ZnO preparado con 15, 30 y 50 inmersiones.

al esperado. Por otra parte para longitudes menores de 250 nm no hay absorción; esto se debe a dos factores, primero, al hecho de que la intensidad incidente disminuye drásticamente y segundo que al aumentar los estados ocupados en la banda de conducción la probabilidad de transición electrónica disminuye.

#### IV.2. PROPIEDADES FISICAS Y TRATAMIENTOS TERMICOS.

La segunda parte del trabajo práctico fue la investigación del impacto que tienen en las propiedades eléctricas varios tipos de tratamientos térmicos. La medición seleccionada para seguir estas modificaciones fue su respuesta a la luz, pues permite seguir la variación de tres parámetros importantes a la vez: la corriente en obscuridad, la corriente en luz, la razón fotoconductiva y los estados transitorios de la fotocorriente.

Fueron ensayados tres tipos de tratamiento térmico: en vacío, en aire, y en aire saturado con vapor. Las modificaciones de mayor interés fueron las logradas en los hornos en aire y en aire-vapor, por lo que se decidió profundizar un poco en su utilización, variando temperatura y tiempo de horneado. Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes secciones.

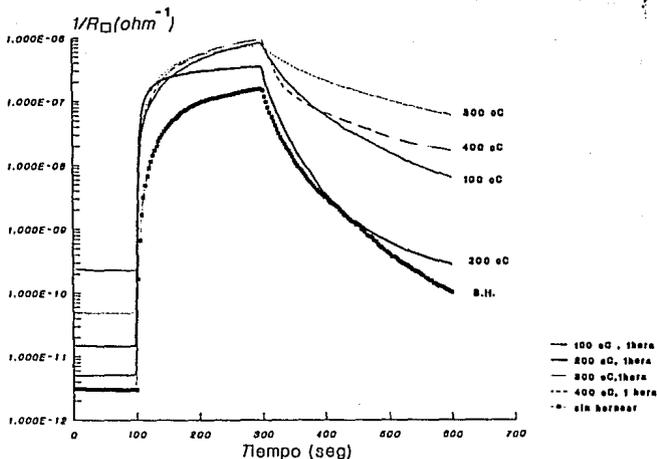


figura IV.17. Tratamiento en aire. Variación de la curva de fotorespuesta con la temperatura de horneado.

## IV.2.1 TRATAMIENTO EN AIRE.

### IV.2.1.1 VARIACION DE LA TEMPERATURA DE HORNEADO.

En la figura IV.17 se puede observar las respuestas a la luz de 4 trozos de una muestra de 35 inmersiones horneadas a diferentes temperaturas durante 1 hora, expuestas comparativamente con la respuesta obtenida antes del tratamiento. En esta gráfica destacan dos efectos: el aumento no sistemático del tiempo que tarda en decaer la fotocorriente una década y el aumento en la conductividad en oscuridad presentes en los demás tratamientos. La explicación de estas modificaciones se discutirá más adelante.

La figura IV.18 muestra en forma independiente la variación de  $I/R$  en luz y oscuridad para las diferentes temperaturas del tratamiento. En ella se observa un aumento sistemático de la corriente en oscuridad sin alcanzar un valor pico, horneando hasta los cuatrocientos grados, obteniéndose un aumento máximo de aproximadamente dos ordenes de magnitud alcanzando un valor del orden de  $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Aumentar más la temperatura, para hallar el pico, no es fácil pues el sustrato de vidrio comienza a sufrir deformaciones que modifican la superficie.

Por otra parte el comportamiento en iluminación presenta un aumento ligero y aparentemente permanece estancado cerca de  $1 \times 10^6 \Omega^{-1}$ . El valor máximo de  $I/R$  bajo iluminación corresponde al

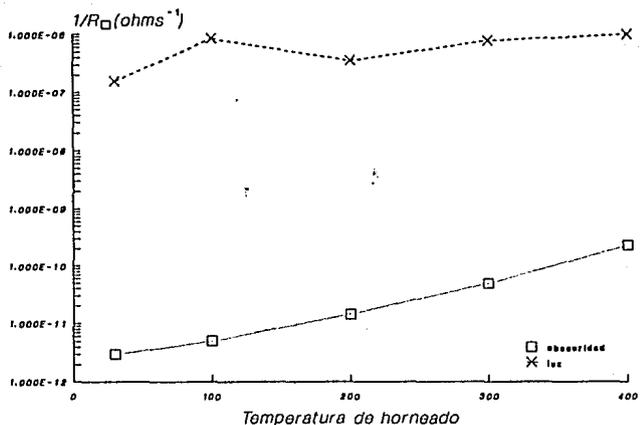


figura IV.18. Tratamiento en aire. Variación de  $1/R$  en obscuridad y en luz para diferentes temperaturas.

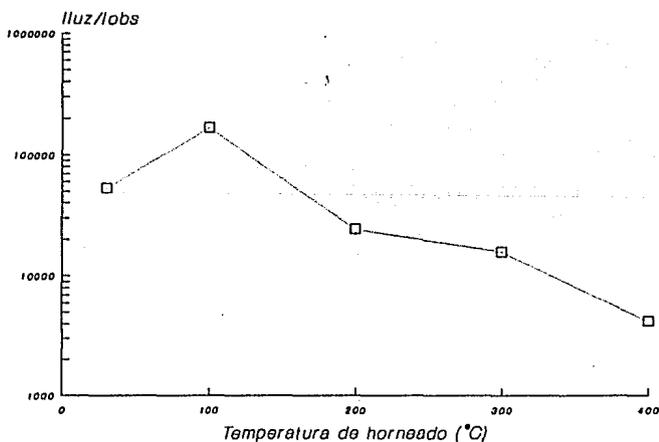


figura IV.19. Tratamiento en aire. Variación de la razón  $I_{luz}/I_{obs}$  con la temperatura de horneado.

tratamiento a 400 °C y tiene un valor de  $9.52 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ , el cual asumiendo un espesor del orden de  $4 \times 10^{-5}$  cm, resulta en una conductividad del orden de  $0.024 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Finalmente la razón  $I_{\text{luz}}/I_{\text{obs}}$  presentada en la figura IV.19 denota la presencia de un máximo de fotoconductividad para el tratamiento de 100 °C, obteniéndose una razón fotoconductiva de  $1.68 \times 10^5$ , y un decaimiento de esta al aumentar la temperatura.

De esta forma si buscamos el máximo aumento de conductividad en obscuridad y en luz el tratamiento a 400 °C es el recomendable. Por otra parte si se requiere de la mejor fotoconductividad 100 °C es mas propio.

#### IV.2.1.2 VARIACION DEL TIEMPO DE HORNEADO.

Se escogió una temperatura de 400 °C para buscar un aumento mayor en la conductividad en obscuridad, efectuando los tratamientos durante 1, 4 y 20 horas. Las mediciones realizadas sobre estas muestras se encuentran contenidas en la figura IV.20, donde observamos un cambio sistemático en las tres cantidades estudiadas: aumentan las corrientes en obscuridad y en luz, alcanzando un máximo en 4 horas y manteniéndose del mismo orden hasta alcanzar 20 horas. El tiempo de decaimiento aumenta hasta el de 4 horas, presentando un ligero decaimiento en 20 horas.

La figura IV.21 muestra el crecimiento de las corrientes en luz y obscuridad, observándose que

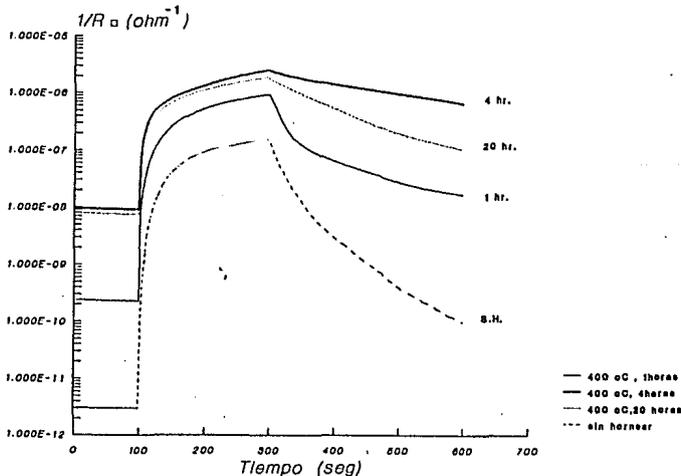


figura IV.20. Tratamiento en aire. Variación de la fotorespuesta con el tiempo de horneado a 400 °C.

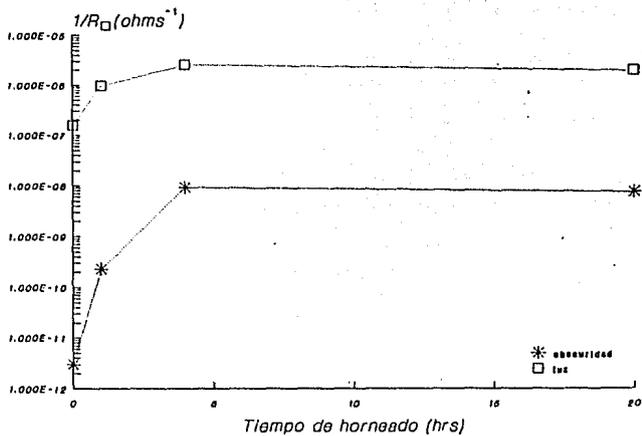


figura IV.21. Tratamiento en aire. Variación de  $1/R$  en luz y oscuridad con respecto al tiempo de tratamiento.

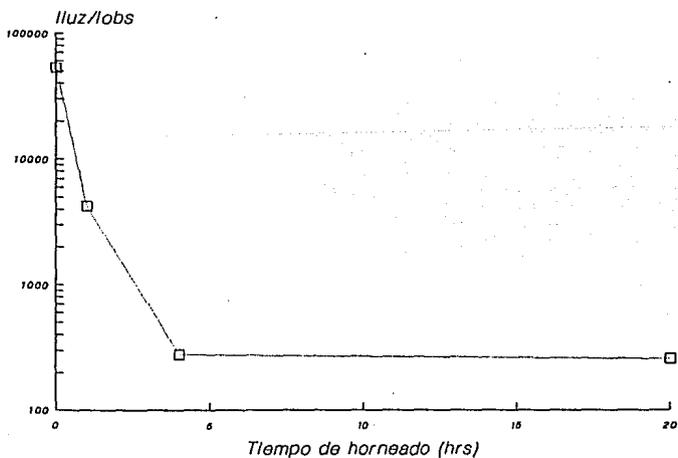


figura IV.22. Tratamiento en aire. Variación de la razón luz/obscuridad con respecto al tiempo de horneado.



figura IV.23. Microfotografía de una sección de película de 35 inmersiones después de un tratamiento a 400 °C durante 1 hora.

la máxima conductividad se obtiene después de 4 horas de horneado obteniéndose un valor del orden  $0.063 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , considerando el mismo orden de magnitud para el espesor.

El comportamiento de la razón fotoconductiva muestra, en la figura IV.22, una disminución asintótica, alcanzando un valor mínimo aparentemente estable entre 4 y 20 horas de horneado, siendo de 276.7 para 4 y 254.9 para 20 horas. Todas las modificaciones obtenidas se discutirán en la siguiente sección.

#### IV.2.1.3 DISCUSION.

Como se ha observado los dos efectos mas sobresalientes al hornear las muestras en aire son el aumento de la conductividad en oscuridad y el aumento en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente, medido como el tiempo que tarda en decaer una década. Estos efectos son evidencia de que se ha producido una modificación a nivel microscópico, sin embargo su justificación en base a un modelo teórico no es sencilla pues el material dista mucho de ser un cristal ideal. A pesar de esto se enunciarán algunas hipótesis:

a) La observación microscópica de las muestras tratadas muestra la aparición de sectores limpios de los hidróxidos depositados en la superficie, esta situación debe estar influyendo en los cambios.

La figura IV.23 muestra una fotografía de un sector de estas características en la muestra horneada a 400 °C durante 1 hora.

b) La absorción de oxígeno en las fronteras de grano puede modificar la estequiometría del material y aumentar los centros de atrapamiento, por lo que es muy probable que este fenómeno se lleve a cabo. Este efecto aparentemente domina al variar el tiempo de horneado pues es de esperar que se lleguen a saturar las fronteras y en consecuencia se alcance un estado estable. Otra evidencia de este fenómeno es el aumento en el tiempo de decaimiento observado, pues la presencia de oxígeno en las fronteras de grano coloca centros de atrapamiento en la brecha de energías prohibidas impidiendo la recombinación de los electrones.

c) La salida de oxígeno de la estructura de los microcristales también puede ser causante de un cambio de estequiometría y como consecuencia de un cambio en la cantidad de portadores de carga presente. Al variar la temperatura del horneado durante 1 hora es posible que se efectúe este fenómeno. Sin embargo la entrada y salida de oxígeno deben competir en el proceso de horneado.

d) El crecimiento del tamaño del grano modifica la movilidad de los portadores de carga y puede intervenir en el aumento de la conductividad. Este crecimiento solo puede verificarse usando un microscopio electrónico; consideramos este efecto como de menor importancia comparados con los demás.

En resumen, los cuatro efectos citados pueden estar presentes. Sin embargo solamente conociendo la concentración de portadores y los detalles estructurales a partir de un análisis por rayos X puede darnos la respuesta correcta. Ambos experimentos se plantean como trabajo futuro.

## **IV.2.2 TRATAMIENTO EN AIRE-VAPOR.**

Los resultados anteriores dan pie a examinar las modificaciones que sufre la película cuando el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera con mayor cantidad de oxígeno. La adición de vapor durante el horneado permite crear esta situación. Los cambios obtenidos en las propiedades eléctricas, para trozos de una muestra de 32 inmersiones se presentan en los siguientes puntos.

### **IV.2.2.1 VARIACION DE LA TEMPERATURA DE HORNEADO.**

Las figuras IV.24, IV.25 y IV.26 muestran los resultados de las mediciones del cambio obscuridad luz, análogas a las presentadas para el tratamiento en aire.

Básicamente observamos tendencias parecidas a las obtenidas en el tratamiento anterior, e incluso la razón fotoconductiva presenta la misma tendencia y el pico para 100 °C(figura IV.24), sin embargo podemos destacar al algunas diferencias relevantes:

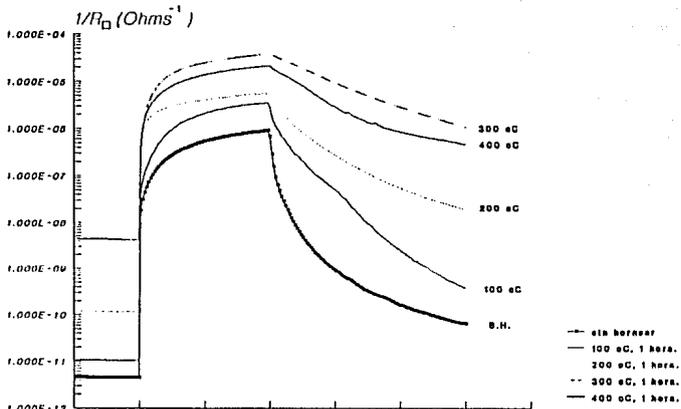


figura IV.24. Tratamiento en vapor. Variación de la curva de fotorespuesta para una muestra de 32 inmersiones sometida a diferentes temperaturas de hornado.

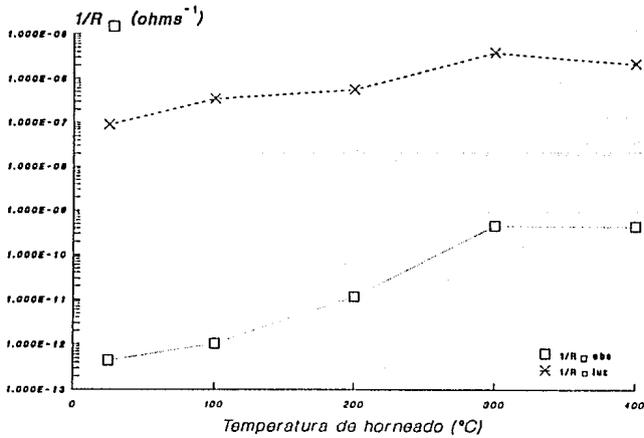
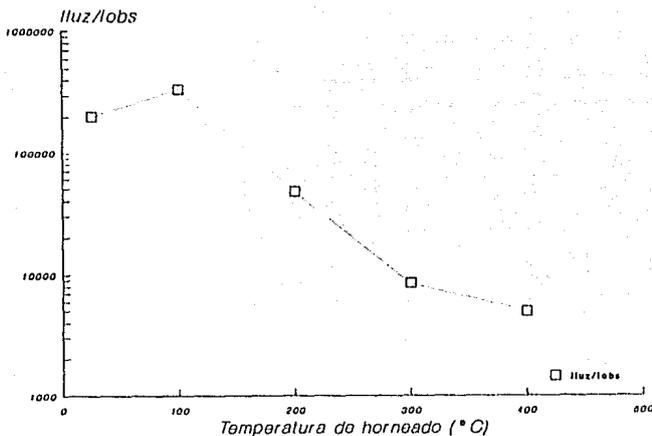


figura IV.25. Tratamiento en vapor. Variación de  $1/R$  en luz y oscuridad para diferentes temperaturas de hornado.



**figura IV.26.** Tratamiento en vapor. Variación de la razón corriente luz/obscuridad para diferentes temperaturas de horneado.

- a) El crecimiento de  $I/R$  en obscuridad llega a un punto de saturación a partir de los  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  aumentando como máximo tres ordenes de magnitud, un orden mas que en aire(figura IV.23). Correspondiendo a una conductividad en obscuridad del orden de  $10^{-4}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .
- b) En iluminación se alcanza un punto máximo también para  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  y decae ligeramente al aumentar a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de tal suerte que para el máximo la conductividad alcanza un valor del orden de  $0.95\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  tomando un espesor del orden de  $4 \times 10^{-7}\text{m}$ .
- c) Bajo el tratamiento a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  también se obtiene el mayor tiempo de decaimiento (170 seg), el cual presenta un aumento sistemático hasta este punto (figura IV.22). La discusión de estos resultados se presenta mas adelante.

#### IV.2.2.2 VARIACION DEL TIEMPO DE HORNEADO.

Seleccionando el tratamiento a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  mediante el criterio de obtener mejor conductividad, se dispuso hacer el tratamiento entre 1 y 5 horas, para piezas de la misma muestra. Las mediciones realizadas después del tratamiento se resumen en las figuras IV.27 ,IV.28 y IV.29.

Los resultados muestran como la modificación obtenida después de una hora no sufre cambios relevantes para horas subsiguientes, tan solo una pequeña oscilación en las corrientes en luz y obscuridad que no alcanza a ser de un orden de magnitud y presenta un máximo de corriente en

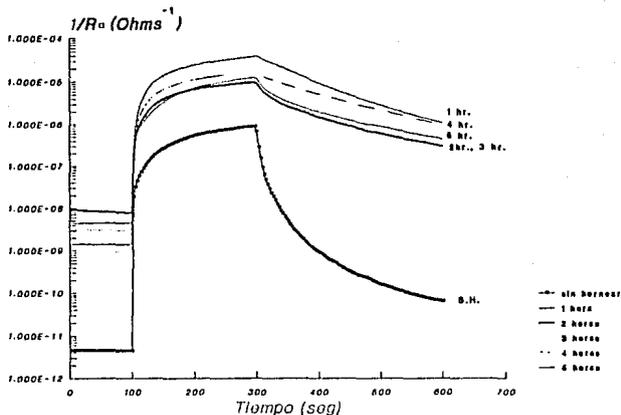


figura IV.27. Tratamiento en vapor. Variación de la curva de fotorespuesta para diferentes tiempos de horneado.

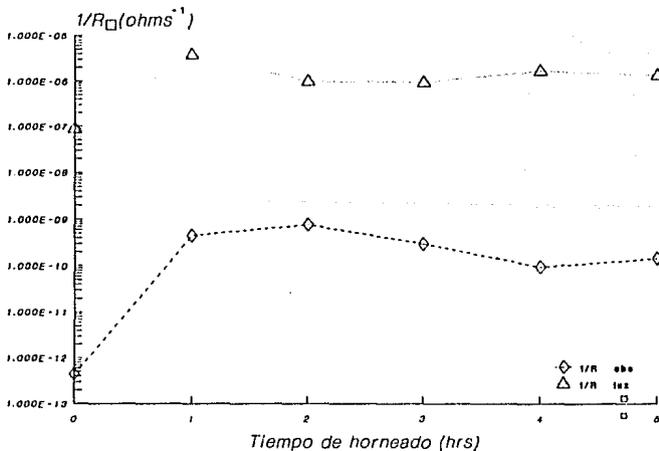


figura IV.28. Tratamiento en Vapor. Variación de  $1/R$  en luz y obscuridad para diferentes tiempos de horneado.

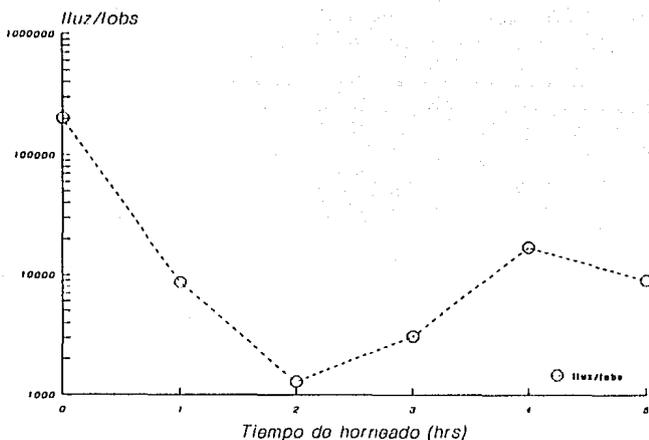


figura IV.29. Tratamiento en vapor. Variación de la razón de corriente en luz y en oscuridad para diferentes tiempos de horneado.

oscuridad para 2 horas de tratamiento correspondiente a un mínimo de corriente en luz. Así mismo se observa un mínimo de corriente en oscuridad correspondiente aun máximo de corriente en luz para 4 horas de horneado.

Esta situación se refleja en la razón luz-oscuridad, pues se observa la presencia de un mínimo en 2 horas y un máximo en 4 horas.

Por otra parte el decaimiento mantiene tendencias cualitativamente muy parecidas, encontrándose un máximo para el tratamiento de 4 horas, correspondiente a 240 seg., y manteniéndose para los demás en el intervalo comprendido entre 150 y 170 segundos.

#### IV.2.2.3 DISCUSION.

Se puede observar que el efecto de la humidificación de la atmósfera del tratamiento provoca efectos similares al tratamiento en aire pero en cierta medida acelerados; después de una hora en vapor se alcanzan los efectos principales.

Lo anterior puede llevarnos a concluir que la presencia del oxígeno juega el papel mas importante en la modificación microscópica y de hecho puede ser el causante principal de los cambios observados. Para obtener mayor información sobre este punto se realizó la medición de

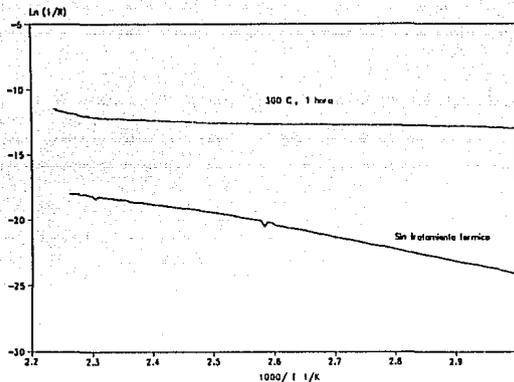


figura IV.30. Respuesta térmica de una muestra horneada a 300 °C comparada con la respuesta antes del tratamiento.

la respuesta a la temperatura de la muestra horneada a 300 °C durante 1 hora (figura IV.30). El efecto sobre la respuesta térmica fue drástico la nueva energía de activación se calculó en el mismo rango empleado en la sección IV.1.4.2. resultando de 0.158 eV. De acuerdo con las ecuaciones II.25 y II.35 esta variación puede ser provocada por el corrimiento de la energía de Fermi, inducida por un aumento de portadores de carga; o bien puede ser producto de una modificación del potencial de las barreras intercrystalinas.

La conductividad después del horneado continúa siendo tipo n por lo que aparentemente adicionamos electrones por efecto de la salida de oxígeno, el cual deja electrones de zinc sin enlace. Por otro lado también debe suceder el cambio en las barreras, al sacar impurezas y absorber oxigenos. Nuevamente un análisis del espectro de rayos X es la mejor comprobación a futuro.

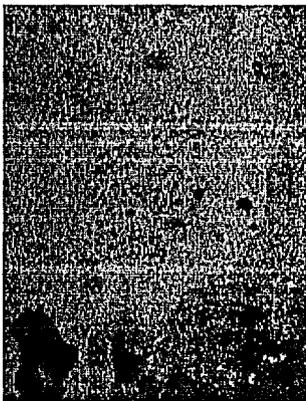


figura IV.30. Microfotografía de una película obtenida mediante 32 inmersiones y sometida a un tratamiento térmico en vapor durante 1 hora.

Por otra parte la observación microscópica hecha en las películas tratadas por este método denota, también, la aparición de espacios limpios de precipitados de hidróxido de zinc tal y como lo muestra la figura IV.31. La obtención de los espectros de transmisión óptica para los diferentes tratamientos térmicos, no reportó variaciones significativas. Este hecho nos dice que la expulsión de hidróxidos es mínima bajo las condiciones de horneado, y no afecta las propiedades ópticas.

El aumento de conductividad logrado hace de el ZnO producido por la técnica SILAR un buen candidato para las aplicaciones en tecnología solar y de hecho motivan un estudio más profundo.

Las conclusiones del trabajo, así como sus perspectivas se exponen en el capítulo siguiente.

## SUMARIO Y CONCLUSIONES.

### V.1 SUMARIO DE RESULTADOS.

Una vez terminada la presentación del trabajo experimental es de utilidad realizar una recapitulación breve de los principales resultados obtenidos para fundamentar, posteriormente, las conclusiones. Este resumen puede quedar ordenado en los siguientes puntos:

a) Sobre la técnica SILAR, es posible decir que sobre sustrato de vidrio se depositan películas delgadas de ZnO homogéneas usando una concentración de solución compleja de 0.075 M, con tiempos aproximados de inmersión en agua y solución del orden de 2 y 10 segundos, respectivamente. Estas películas presentan a simple vista la presencia de polvos blancos, que vistos al microscopio forman una capa granulada incorporada a la superficie, los cuales suponemos que son precipitados de hidróxidos de zinc.

b) El espesor de las muestras depositadas se midió en forma indirecta utilizando la técnica de interferencia provocada por las reflexiones múltiples dentro de la película en que se basan los interferómetros. El espesor se estima como mínimo para 15 inmersiones, del orden de  $1753 \text{ \AA}$ , como máximo, del orden de  $5975 \text{ \AA}$  para 50 inmersiones. La razón de crecimiento es, aproximadamente  $145 \text{ \AA}$  por inmersión, abandonando la linealidad al acercarse a las 50 inmersiones.

c) En cuanto a las propiedades ópticas las películas presentan alta transmitancia y baja reflectancia especular en el cercano infrarrojo. Además se observa una disminución de la transmisión en la región visible por efecto del crecimiento de la película y la presencia de polvo. La estimación del borde de absorción para una muestra de 20 inmersiones sucesivas lo coloca en una longitud de onda de 370 nm, correspondiente a un ancho de banda óptico de energías prohibidas del orden de 3.35 eV.

d) La unión con la tintura de plata presenta un comportamiento lineal, al menos, en la región comprendida entre -10 y 10 volts. Por esta razón se consideró que se forma un contacto ohmico.

e) La conductividad en oscuridad es muy baja y del orden de  $6 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , tal como es de esperar

para este tipo de óxido y es independiente del número de inmersiones sucesivas con que se haya depositado la película. El tipo de conductividad resulta ser ligeramente  $n$ . Todo lo anterior induce a pensar que el material presenta buena estequiometría.

f) La energía de activación térmica fue calculada y corresponde a un valor del orden de 0.823 eV. Esta se modifica al someter la muestra a tratamientos térmicos. Para 300 °C de temperatura durante 1 hora,  $E_a = 0.158$  eV.

g) La respuesta a la luz de tungsteno-halógeno con una potencia de 600 W/m<sup>2</sup> denota la presencia de gran cantidad de centros de atrapamiento, los cuales aumentan el tiempo de decaimiento de los electrones fotogenerados. Después de 200 seg. bajo iluminación no se alcanza un estado estacionario y aparentemente no lo hace después de 12 horas. La conductividad obtenida después de 200 segundos en luz está acotada entre  $2.6 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  y  $6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . La razón entre conductividad en iluminación y en oscuridad está entre  $3 \times 10^3$  y  $1.3 \times 10^6$ .

h) La respuesta espectral obtenida muestra que la generación de portadores por efecto de la absorción óptica se hace para fotones de longitudes de onda comprendidas entre 250 y 400 nm.

i) Al someter las muestras a un tratamiento térmico en aire, se observan dos efectos característicos: el aumento de conductividad en oscuridad y el aumento del tiempo de decaimiento. Si se varía la temperatura de horneado hasta alcanzar los 400 °C, el aumento de la conductividad en oscuridad es sistemático sin alcanzar una situación estacionaria, alcanzándose un incremento de dos órdenes de magnitud. Una variación en el tiempo de horneado produce que los efectos anteriores se incrementen nuevamente alcanzándose un máximo después de 4 horas, acrecentando la conductividad hasta 3 órdenes de magnitud y alcanzando una conductividad bajo iluminación máxima de  $0.063 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . La razón fotoconduktiva presenta un máximo al hornear a 100 °C durante 1 hora.

j) El tratamiento térmico en aire húmedo, produce los mismos efectos cualitativos pero en menor tiempo, un aumento de tres órdenes de magnitud en la conductividad en oscuridad se alcanza después de una hora de horneado. Así mismo se llega a una aparente estabilización de la conductividad en luz y en oscuridad a partir de los 300 °C. La mejor conductividad bajo iluminación se obtiene al aplicar 300 °C durante 1 hora y corresponde a  $0.95 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Nuevamente la mejor razón fotoconduktiva se obtiene a 100 °C aplicados durante 1 hora.

## V.2 CONCLUSIONES.

En el contexto del trabajo se han elaborado películas delgadas de ZnO mediante la técnica SILAR, utilizando como sustrato vidrios porta objeto. Esta técnica es sencilla y económica y comparada con las dos más usadas en la actualidad para la producción de ZnO: rocío pirolítico y espurro (Caporaletti O. 1982, Qiu C.X. 1986), presenta la ventaja de que no requiere de sistemas o equipos de control para su elaboración.

Los resultados obtenidos en la caracterización óptica indican que el material así preparado es un semiconductor con un ancho de banda de energías prohibidas grande, lo cual lo hace que sea un candidato para formar una celda solar, como material ventana o posiblemente como contacto conductor transparente.

Los resultados del análisis eléctrico del material indican que es ligeramente tipo n con baja conductividad, lo cual no es favorable para un aplicación fotovoltaica, sin embargo un estudio dirigido a mejorarla puede rendir excelentes resultados, tal y como lo indican los tratamientos térmicos realizados. Por otra parte su alta respuesta a la radiación luminosa (fotorespuesta) es un factor propicio para continuar su estudio, lo cual abrirá varias líneas de investigación futuras.

La trascendencia fundamental de este trabajo radica en la aplicación de un técnica relativamente reciente que no se ha desarrollado exhaustivamente en México y en este sentido los resultados obtenidos colaboran con el conocimiento de los detalles de la propia técnica y a su vez son base para investigaciones futuras.

Desde el punto de vista del provecho individual la trascendencia esta en el involucrarse directamente en un proyecto de investigación para adquirir conocimientos y experiencia necesarios para el desarrollo profesional en el campo de la física.

### V.3 POSIBLES APLICACIONES.

El ZnO se coloca como un material apropiado para la conversión de energía solar en base a celdas fotovoltaicas, sin embargo el papel específico que tiene en estas no es único. Es de especial interés citar dos de las aplicaciones fundamentales que tiene actualmente, primero, su uso como electrodo transparente en celdas de unión p-n y segundo su aplicación como material tipo n en celdas de heterounión.

*Electrodo transparente.*- El papel de los electrodos en las celdas solares de película delgada es fundamental pues de ellos depende coleccionar los electrones fotogenerados. Los óxidos metálicos impurificados, tales como el óxido de estaño y el óxido de zinc pueden obtenerse con alta conductividad y alta transmitancia en la región visible (Major S. et.al. 1988). Al permitir el paso de los fotones en una región amplia de longitudes de onda y tener la capacidad de conducirlos eficientemente hace que estos materiales sean ideales para esta aplicación (Sánchez A. et.al. 1988).

*Celdas de heterounión.*- Cuando provocamos la unión entre materiales semiconductores con diferentes anchos de banda de energías prohibidas, estamos generando lo que se llama una heterounión. El efecto fotovoltaico producido en este tipo de uniones es la base de la fabricación de celdas solares con características promisorias. El óxido de zinc ha sido empleado y caracterizado en heterounión con diferentes materiales como son CuInSe<sub>2</sub>/ZnO (Chopra K.L. et.al. 1987, Qui C.X. et.al. 1988) y más exitosamente en la heterounión ZnO/CdTe (Vasanelli I. et.al. 1987).

#### V.4 TRABAJOS FUTUROS.

Dentro de las investigaciones a corto plazo que es necesario realizar mencionaré algunos experimentos sobre las muestras ya obtenidas necesarios para complementar nuestros resultados:

- a) Medir la concentración de portadores de carga, utilizando efecto Hall, o algún método alternativo.
- b) Obtener el espectro de rayos x para conocer claramente los materiales que se encuentran presentes en la película y tratar de correlacionarlos con los efectos observados.
- c) Realizar una medición alternativa del índice de refracción y del espesor de las muestras para corroborar los valores obtenidos.
- d) Monitorear el cambio temporal de las curvas medidas para estudiar la estabilidad de las muestras en tiempos grandes.
- e) Practicar tratamientos térmicos en diferentes atmósferas y a diferentes presiones para tener mejor idea de las modificaciones realizadas a la película.

En relación al desarrollo futuro de la técnica planteamos los siguientes trabajos:

- a) Para una aplicación fotovoltaica es necesario incrementar la conductividad mediante procesos de impurificación, lo cual, es posible hacerlo a partir de la solución inicial (como se mencionó en el capítulo I) o después de elaborado el producto. Esta parte se piensa realizar en un futuro próximo.
- b) Automatización de la técnica mediante la construcción de un robot controlado desde una computadora personal. Esto es para aumentar el control sobre el tiempo de inmersión en las diferentes soluciones y asegurar una mejor reproducción de las condiciones de depósito.
- c) Optimización de la técnica automatizada.
- d) Aplicar y optimizar la técnica para el depósito en diferentes sustratos tales como el silicio cristalino o materiales policristalinos depositados químicamente.
- e) Reimplantar la impurificación en el sistema automático de depósito.
- f) Extender la técnica para depositar otros óxidos metálicos.

El desarrollo de estos trabajos se encuentra actualmente en marcha comprendidos dentro de las investigaciones que se realizan en el grupo de sistemas fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Se espera la obtención de resultados en esta dirección en un plazo no muy largo así como su eventual publicación.

# REFERENCIAS

---

Abelès F. "Optics of Thin Films" ed. Van Heel A.C.S., Advanced Optical Techniques, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967.

Alvarez O. "Películas Delgadas de CuS: Caracterización y Longitud de Difusión de Electrones", Tesis de Maestría, 1978.

Banerjee A., Perm Nath, S. R. Das and K.L Chopra, Proc. 7th Int. Solar Energy Congress, New Delhi (1978); Sun: Mankind's Future Source of Energy, Pergamon, Oxford (1978).

Brückman G., Kolloid-Z, 65(1933)1, 148.

Call R.L., Jaber N.K. Sol. Energy Mater. 2(1980)373-380.

Campbell D.S., "The Deposition of Thin Films by Chemical Methods", ed. L.I. Maissel & R. Glang, Handbook of thin film technology 5, McGraw Hill Book Company, N.Y. (1970).

Campos J., Sansores E., Sánchez A., Nair P.K., López S. "Sistemas de Adquisición y Procesamiento de Datos para la Caracterización Optoelectrónica de Materiales Usados en Energía Solar", Mem. Reunión Nal. de Energía Solar, Guanajuato, Gto. 27-30 (1986).

Caporaletti O. "Electrical and Optical Properties of Bias Sputtered ZnO Thin Films", Sol. En. Mat., 7(1982)65-73.

Chopra K.L., Das S.R., "Thin Film Solar Cells", Plenum Press, N.Y. and London (1983).

Chopra K.L., Kainthla, Pandya D.K., Thakoor A.P. "Chemical Solution Deposition of Inorganic Films", ed. Hass G., Francombe M., Vossen J.L., Physics of Thin Film vol. 12, Academic Press (1982).

Chopra K.L., Major S., "Indium-doped Zinc Oxide Films as Transparent Electrodes for Solar Cells", Sol. En. Mat., 17(1988)319-327.

Chopra K.L., Tiwari A.N., Pandya D.K., "Fabrication of All-Sprayed CuInSe<sub>2</sub>/ZnO solar cells", Solar Cells, 22(1987)263.

Cotton & Wilkinson, "Química Orgánica Avanzada", editorial LIMUSA, 1986.

Faucher J.A., McManus G.M. and Trurnit H.J., "Simplified Treatment of Ellipsometry" Journal of the Optical Society of America, Vol. 48, Num. 1, January 1958.

Harris N.J., "Determination of Refractive Index and Film Thickness from Interference Fringes", Appl. Opt., Vol. 10, no. 10, October 1971.

Klein L.C. "Sol-gel coatings" ed. Vossen J.L., Kern W., Thin film processes II, III-4, Academic Press, 1991.

Knight G., Measurement of Semiconductor Parameters, in L.P. Hunter ed. "Handbook of Semiconductor Electronics", McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.

Lampkin C.M., Prog. Cryst. Growth Characteristics, 1, 405 (1979).

Lowenhen F.A., "Chemical Methods of Film Deposition", ed. Vossen J.L., Kern W., Thin film processes, III-1, Academic Press (1978).

McCrackin F.L., Passaglia E., Stromberg R.R. and Steinberg L. "Measurement of the Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry", Journal of Research, Vol 67.A, No.4m July-August 1963.

McKelvey J.P. "Física del Estado Sólido y de Semiconductores", editorial LIMUSA, España, 1976.

Minkov D.A., "Method for determining the optical constants of a thin film on transparent substrate", Appl. Phys. 22(1989)199-205.

Nair P.K., Nair M.T.S. and J. Campos, Sol. Energy Mater., 15(1987)441-452.

Nair P.K., Nair M.T.S., Fernández A., Ocampo M., J. Phys. D: Appl. Phys. 22(1989)829-836.

Nair P.K., Campos J., and Nair M.T.S., Semicond. Sci. Technol. 3(1988)134-135.

Nair P.K., Nair M.T.S., Semicond. Sci. Technol. 5(1990)1225-1230.

Nair P.K., García V.M., Fernández A., Ruíz H. and Nair M.T.S., J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991)441-449.

Ocampo M., "Depósito químico de Películas Delgadas de Sulfuro de Plomo Caracterización y

Aplicación", tesis de licenciatura 1990.

Ortiz A., Aranovich J., Bube R.H. "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications", J. Vac. Sci. Technol., 16(4), July/August 1979.

Ortiz A., Sánchez A. "Lack of chemical interaction of hydrogenated amorphous silicon with indium-doped zinc oxide transparent conductive films", C. Falcony, M.H. Farfas, G.A. Hirata and L. Cota-Araiza, Journal of Non-Crystalline Solids 103(1988)9-13.

Orton J.W., Goldsmith B.J., Chapman J.A. y Powell M.J., 1982, J. Appl. Phys. 53, 1602.

Petriz R.L., 1956, Phys. Rev. 104, 1508.

Qiu C.X. and Shih I., "Tin and indium-doped Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering", Sol. Ener. Mat., 13(1986)75.

Qiu C.X. and Shih I., "Characteristics of ZnO/CuInSe<sub>2</sub> Heterojunctions", Sol. Ener. Mat., 17(1988)289.

Ristov M., Sinadinovsky G.J., Grozdanov I. "Chemical deposition of Cu<sub>2</sub>O thin films", Thin Solid Films, 123(1985)63-67.

Ristov M., Sinadinovsky G.J., Grozdanov I., Mitrteski M. "Chemical deposition of ZnO films", Thin Solid Films, 149(1987)65-71.

Roth A.P., Williams D.F., J. Appl. Phys. 52, 6685(1981).

Sánchez A., Ortiz A., Falcony C., Farfas M.H., Hirata G.A. and Cota-Araiza L. "Lack of chemical interaction of hydrogenated amorphous silicon with indium-doped zinc oxide transparent conductive films", Journal of Non-Crystalline Solids, 103(1988)9-13.

Shal'mova K.V., "Física de los Semiconductores", Editorial Mir, Moscú, 1975.

Vasanelli I., Valentini A. and Losacco A., "Preparation of Transparent Conducting Zinc Oxide by Reactive Sputtering", Sol. Ener. Mat., 16(1987)91-102.

Volger J., 1950, Phys. Rev. 79, 1023.

Webb J.B., Williams D.F., Buchanan M., Appl. Phys. Lett. 39, 640(1981).