

00362

[Handwritten signature]



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

División de Estudios de Postgrado

**OXIDO DE ZINC IMPURIFICADO CON
FLUOR PREPARADO POR ROCIO
PIROLITICO PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS**

T E S I S

**Que para obtener el Grado Académico de
MAESTRO EN CIENCIAS
(F I S I C A)**

p r e s e n t a

FIS. AARON SANCHEZ JUAREZ

1995

Director de Tesis: Dr. Armando Ortíz Rebollo

FALLA DE ORIGEN



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.

A LA MEMORIA DE MI PADRE:

**DON PEDRO SÁNCHEZ
RODRÍGUEZ (QEPD).**

QUE GRACIAS A SU TENACIDAD Y EJEMPLO, SOBRE
TODO SUS CONSEJOS Y EL APOYO QUE ME BRINDÓ, HE
LOGRADO PARTE DE MIS METAS EN LA VIDA.

CON TODO CARIÑO Y AMOR PARA MI MADRE:

**DOÑA FELIPA JUÁREZ
YDA. DE SÁNCHEZ**

A LA MEMORIA DE MI HERMANO:

**PEDRO SÁNCHEZ
JUÁREZ (QEPD).**

EL ESFUERZO REALIZADO EN EL PRESENTE TRABAJO
ESTA DEDICADO A TODAS AQUELLAS PERSONAS A
QUIEN AMO, EN ESPECIAL A MIS HIJOS:

AARÓN EDUARDO,

MISHAEL,

VANESSA,

PEDRO ANDRÉS,

Y PARTICULARMENTE A LA RECIÉN NACIDA

JAZMÍN

PARA MI ADORADA MUJER QUE HA SABIDO
SOPORTARME TODOS ESTOS AÑOS:

**MARÍA AZUCENA
PÉREZ PAREDES**

28 de Agosto de 19

AGRADECIMIENTOS.

El trabajo de investigación que aquí presento es el producto del esfuerzo de muchas personas e instituciones a las que deseo hacer patente mi mas profundo agradecimiento.

Deseo agradecer al **Dr. Armando Ortíz Rebollo** la dirección del presente trabajo, al interés y a todas las atenciones que tuvo durante su realización. Además, le agradezco el haberme permitido usar el Sistema de Rocío Pirolítico para la elaboración del material sujeto de estudio y el equipo de caracterización, que a su digno cargo, se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Quiero expresar también mi agradecimiento a la **Dra. Julia Tagueña Parga** la revisión crítica y sus comentarios tan acertados sobre dicho trabajo.

Deseo agradecer al **Dr. Jorge Rickards Campbell** y al **M. en C. Enrique Pedro Zironi Morelos**, el haber permitido realizar las mediciones de Resonancia Nuclear llevadas a cabo en su laboratorio de investigación en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. También se agradece sinceramente a ambos la revisión crítica al trabajo de tesis.

Al los **Drs. Eduardo Andrade Ibarra, Juan Carlos Alonso Huitrón y David Ríos Jara** mi agradecimiento sincero por la revisión y comentarios al presente trabajo.

A la **Ing.Quim. Leticia Baños López** y al **Ing.Fis. Marco Antonio Leyva**, del IIM-UNAM, se les agradece sinceramente el apoyo prestado para la realización de los espectros de rayos X y su interpretación. Así

mismo, al **M.en C. José Guzmán**, del IIM-UNAM, por su apoyo en microscopía electrónica de barrido.

Al **Dr. José Saniger** del Centro de Instrumentos de la Universidad Nacional Autónoma de México se le agradece el haberme facilitado el espectrofotómetro para las medidas de transmisión óptica.

Quiero patentizar mi agradecimiento al **Dr. Arturo Tiburcio Silver** su valiosa ayuda, colaboración y sus acertados comentarios para la presente tesis.

Al **Fís. Manuel Hipólito García**, al **M. en C. José Campos A.** y al **Ing. Oscar Gómez-Daza** se les agradece su ayuda y colaboración durante el desarrollo del presente trabajo.

Al **Dr. P.K. Nair** jefe del Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar IIM-UNAM se le agradece los recursos económicos vertidos para la implementación de un Sistema de Roció Piroclítico montado y ensamblado en dicho laboratorio. También deseo hacer patente mi agradecimiento tanto a él como a la **Dra. M.T.S.Nair** por su apoyo moral y sus acertadas opiniones a dicho trabajo.

Deseo agradecer al **Instituto de Investigaciones en Materiales y al Laboratorio de Energía Solar IIM-UNAM**, el apoyo brindado tanto para el uso del equipo como el apoyo económico proporcionado durante la realización del presente trabajo.

Este trabajo se realizó dentro de los proyectos de investigación del Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar, IIM-UNAM, patrocinados por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México (DGPA-UNAM) y por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I- DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA DEL PROCESO ROCÍO PIROLÍTICO.	
I.1 INTRODUCCIÓN.....	5
I.2 ASPECTOS GENERALES.....	6
I.3 SISTEMA DE ROCÍO.....	6
I.4 EL PROCESO DE PULVERIZACIÓN.....	8
I.5 CINÉTICA DE CRECIMIENTO.....	9
I.6 ASPECTOS QUÍMICOS.....	12
I.7 IMPURIFICACIÓN Y DEPÓSITOS MÚLTIPLES.....	14
I.8 PARÁMETROS DE CONTROL.....	15
I.9 CONCLUSIONES.....	17
CAPÍTULO II- PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN SÓLIDOS CRISTALINOS: SEMICONDUCTORES.	
II.1 INTRODUCCIÓN.....	18
II.2 FUNDAMENTOS BÁSICOS.....	18
II.3 PORTADORES DE CARGA: ELECTRONES Y HUECOS.....	22
II.4 POBLACIÓN DE PORTADORES EN LAS BANDAS.....	23
II.5 EFECTO DE IMPUREZAS SOBRE LA CONDUCTIVIDAD EN UN SEMICONDUCTOR.....	25
II.6 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN SEMICONDUCTORES.....	29
II.7 EFECTO HALL.....	30
II.8 MOVILIDAD EN CRISTALES.....	33
II.8.1 Dispersión por átomos e impurezas en monocristales.....	33
II.8.2 Movilidad en materiales policristalinos.....	34
II.9 EFECTO DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	37
II.10 CONCLUSIONES.....	38
CAPÍTULO III- PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ÓXIDOS SEMICONDUCTORES TRANSPARENTES	
III.1 INTRODUCCIÓN.....	39
III.2 MICROESTRUCTURA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	39
III.3 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA.....	41
III.3.1 Conducción en semiconductores intrínsecos.....	42
III.3.2 Conducción en semiconductores impurificados.....	44
III.4 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	45
III.4.1 Constantes ópticas en un material.....	45

III.4.2 Reflexión óptica.....	46
III.4.3 El proceso de absorción.....	48
III.4.4 El efecto Moss-Burstein.....	52
III.4.5 Transmisión óptica en el visible.....	54
III.4.6 Transmisión óptica en el infrarrojo.....	57
III.4.7 Análisis de pérdidas.....	58
III.5 CRITERIOS DE EVALUACIÓN PARA CONTACTOS CONDUCTORES TRASPARENTES.....	59
III.6 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS METALES Y DE LOS SEMICONDUCTORES.....	61
III.7 CONCLUSIONES.....	62

CAPÍTULO IV- EL ÓXIDO DE ZINC: PROPIEDADES FÍSICAS Y PROCESOS DE ELABORACIÓN EN PELÍCULA DELGADA.

IV.1 INTRODUCCIÓN.....	63
IV.2 CARACTERÍSTICAS Y DEFECTOS ESTRUCTURALES.....	63
IV.2.1 Estructura cristalina y constantes físicas.....	63
IV.2.2 Defectos estructurales.....	64
IV.2.3 Diagrama de niveles de energía.....	65
IV.2.4 La impurificación.....	67
IV.3 PROCESOS DE ELABORACIÓN PARA EL ZnO EN PELÍCULA DELGADA.....	67
IV.4 ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA DEL ZnO EN PELÍCULA DELGADA.....	69
IV.5 PROPIEDADES ELECTRICAS DEL ZnO EN PELÍCULA DELGADA.....	69
IV.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL ZnO EN PELÍCULA DELGADA.....	75
IV.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	79
IV.8 CONCLUSIONES.....	80

CAPÍTULO V- TECNOLOGIA DE ELABORACION PARA PELICULAS DELGADAS DE ZnO:F MEDIANTE ROCÍO PIROLÍTICO.

V.1 INTRODUCCIÓN.....	81
V.2 SISTEMA DE ELABORACIÓN.....	81
V.3 LA SOLUCIÓN FUENTE.....	82
V.4 EL IMPURIFICANTE.....	86
V.5 LA SOLUCIÓN IMPURIFICANTE.....	87
V.6 EL SUBSTRATO.....	88
V.7 LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO.....	89
V.8 EQUIPO USADO EN LA CARATERIZACIÓN.....	89
V.9 CONCLUSIONES.....	90

CAPITULO VI- CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

VI.1 RAZÓN DE CRECIMIENTO.....	91
VI.2 MICROESTRUCTURA.....	93
VI.2.1 Análisis superficial.....	93

VI.2.2 Orientación cristalográfica.....	94
VI.2.3 Orientación cristalográfica para películas de ZnO:F.....	98
VI.2.4 Tamaño de grano cristalino.....	100
VI.3 CONCENTRACIÓN DE FLÚOR.....	104
VI.4 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	107
VI.4.1 Transmitancia promedio de capa en el visible.....	107
VI.4.2 Transmitancia y reflectancia óptica en el visible.....	108
VI.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....	113
VI.5.1 Conductividad para el ZnO en función de Ts.....	115
VI.5.2 Conductividad para el ZnO:F en función de Ts.....	116
VI.5.3 Estudios de estabilidad.....	117
VI.5.4 Concentración y movilidad de portadores.....	119
VI.6 FIGURA DE MÉRITO.....	121
VI.7 APLICACIONES.....	122
CONCLUSIONES.....	124
REFERENCIAS	128

INTRODUCCIÓN

La conversión directa de energía solar en electricidad conocida técnicamente como conversión fotovoltaica parece ser uno de los más prometedores caminos para satisfacer un porcentaje de la creciente demanda de energía que, a nivel mundial, se tendrá en un futuro cercano. En términos del ciclo de vida humano, el Sol es prácticamente una fuente inagotable de energía, la cual nos llega a la Tierra en forma gratuita. Esta energía puede ser aprovechada, entre otras formas, a través de procesos fototérmicos para generar calor de proceso (mediante colectores de concentración), que puede ser usado para, generar electricidad de forma indirecta mediante las máquinas tradicionales. También, se puede transformar directamente la luz solar en electricidad, sin usar algún proceso intermedio, con los generadores fotovoltaicos comúnmente llamados celdas solares. Esta transformación directa y el hecho de que en esta conversión no se produce ningún desecho que impacte al medio ambiente es lo que hace a la conversión fotovoltaica una de las formas más prometedoras de aprovechar la energía solar.

Desde un punto de vista económico se deben de satisfacer ciertas condiciones para que, los generadores fotovoltaicos, jueguen un papel importante en la generación de electricidad. Estas condiciones son las siguientes:

- 1) El costo de generación debe ser económicamente competitivo con otros medios disponibles para generar energía; esto implica el tener dispositivos fotovoltaicos con eficiencias de conversión altas.
- 2) El tiempo de vida del generador debe ser grande; esto es, que durante su tiempo de operación debe de generar una energía mayor que la que se usó para fabricarlo.
- 3) Los materiales con que se fabriquen los dispositivos fotovoltaicos deben de ser abundantes en la naturaleza, no estratégicos, para satisfacer las demandas de energía requeridas si es que se pretenden usar para la generación de electricidad en el orden de megawatts.
- 4) Los procesos de elaboración deben de ser sencillos con el objeto de que los costos de fabricación sean bajos.

Actualmente hay tres tipos de generadores fotovoltaicos para aplicaciones masivas terrestres: celdas de silicio mono y policristalino, celdas de concentración, y dispositivos fotovoltaicos en película delgada. Sin embargo, la tecnología para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos se basa principalmente en celdas solares de silicio mono y policristalino. Por ejemplo, usando la técnica Czochralski para crecer silicio monocristalino y, con obleas de 125 cm² de área y de 250 micras de espesor, se elaboran dispositivos fotovoltaicos a un costo de \$6-7/watt con eficiencias del 13%^[1,2,3]. Este costo comparado con el de la generación de electricidad por los medios tradicionales hacen que los dispositivos fotovoltaicos no puedan competir con aquellos para una aplicación masiva. Las celdas de concentración se usan principalmente en lugares en donde el área a cubrir es crítica. Su costo por watt es del orden de 3 veces más caro que las de silicio^[2] y por consecuencia prohibitivas para una aplicación masiva.

Aunque la física básica para dispositivos en película delgada es más compleja, hay dos ventajas importantes que muestran la bondad de éstos para una aplicación en un generador solar. Estas son: (A) el costo del material forma una pequeña parte del costo total de la celda, ya que son dispositivos cuya capa activa es de un espesor del orden de unas cuantas décimas de micra; y (B) la

configuración de los dispositivos en película delgada permite la facilidad de producción continua en área grande.

Debido a que los dispositivos fotovoltaicos, cuya unidad mínima es la *celda solar*, siguen siendo relativamente caros, las investigaciones que se realizan en este campo están enfocadas a buscar nuevos materiales y procesos de elaboración sencillos con el objeto de reducir los costos de fabricación sin sacrificar las eficiencias de conversión.

Una celda solar es un dispositivo semiconductor formado por la unión de materiales semiconductores con diferente conductividad, los cuales, son responsables de la formación de un campo eléctrico interno dentro del dispositivo. Este es capaz de separar a los portadores de carga, electrones y huecos, que son generados por la absorción de luz dentro del semiconductor absorbedor y que son posteriormente colectados para distribuirlos externamente. Bajo esta perspectiva las investigaciones que se llevan a cabo en este campo están encaminadas a buscar: a) materiales semiconductores absorbedores con propiedades eléctricas aceptables y cuyo ancho de banda de energías prohibidas se acople al espectro solar. b) Elaboración de uniones rectificadoras del tipo homounión, heterounión, metal-semiconductor, metal-aislante-semiconductor (MIS), semiconductor-aislante-semiconductor (SIS), tipo Tandem o unión múltiple, cuya función es la de formar un campo eléctrico interno en la estructura, el cual, se encargará de separar a los portadores de carga fotogenerados. c) materiales para contactos óhmicos (con alta conductividad eléctrica) que pueden ser opacos o transparentes, cuya función es la de colectar a los portadores de carga en los extremos de la unión.

Dentro de los materiales que satisfacen las características de ser buenos conductores eléctricos con alta transmisión óptica, que pueden ser usados como contactos conductores transparentes, están los óxidos metálicos, no estequiométricos o impurificados, de estaño, indio, cadmio, zinc y sus aleaciones. Elaborados por varios procesos estos pueden tener alta transmisión óptica en el visible, alta reflectancia en el infrarrojo y conductividad casi metálica. Las propiedades optoelectrónicas de estos materiales pueden seleccionarse a partir de un buen control en los parámetros de depósito del proceso en cuestión.

En este trabajo se estudia precisamente a un material que puede ser usado como un contacto conductor transparente ó bien como un material activo en una heterounión. Dicho material es el ÓXIDO DE ZINC, ZnO. Este semiconductor pertenece a la categoría de los óxidos metálicos, materiales que debido a sus propiedades ópticas y eléctricas presentan un potencial de uso muy alto tanto para aplicaciones optoelectrónicas como fototérmicas. Con transmisiones ópticas en el visible del 90% y resistencias de capa menores de 10 ohms/cuadro, los óxidos metálicos se pueden usar como capa activa en una celda solar de heterounión o como un contacto conductor transparente en una estructura fotovoltaica tipo MIS o SIS^[4]. En aplicaciones fototérmicas, sobre todo en colectores solares, su función es la de evitar pérdidas de calor al transmitir la luz solar y reflejar la radiación infrarroja emitida por el colector^[5].

El ZnO es un semiconductor con un ancho de banda de energías prohibidas del orden de 3.3 eV^[6,7]. Su conductividad eléctrica se puede controlar, dependiendo del proceso de elaboración, desde un comportamiento aislante hasta un comportamiento casi metálico. Tiene propiedades optoelectrónicas excelentes debido a las cuales ha sido usado en aplicaciones tales como: material tipo ventana ó activo en una celda solar, sensor de gas y transductor ultrasónico^[6]. Sus elementos

constituyentes son abundantes en la naturaleza y el material es adecuado para que pueda ser elaborado en película delgada, por técnicas tales como pulverización, evaporación al vacío, transporte por vapor, SILAR y rocío pirolítico, entre otras^{14,5,6,7}. Estas características aunadas a que el material es no tóxico y de bajo costo, hacen del ZnO un material atractivo para formar una celda solar para aplicaciones masivas terrestres.

El ZnO estequiométrico es un semiconductor intrínseco con alta resistividad eléctrica y baja reflectancia en infrarrojo⁷. En estado no estequiométrico es un semiconductor tipo n con alta conductividad eléctrica debido a un estado de oxidación incompleto ya que las vacancias de oxígeno se comportan como centros donadores; o bien, a un exceso de zinc intersticial. Sus propiedades ópticas son excelentes y puede ser usado en una estructura fotovoltaica como recubrimiento antireflectivo, contacto conductor transparente o capa activa; pero, no es estable a altas temperaturas, condición que puede ser exigida si es que, en el proceso de formación de la estructura fotovoltaica, se requieren tratamientos térmicos para beneficiar a alguna capa constituyente. Tratamientos térmicos a 450 °C en H₂ aumenta la conductividad del material hasta en 3 órdenes de magnitud⁶, sin embargo, en oxígeno o aire, ésta disminuye en varios órdenes de magnitud⁹.

Otra manera de aumentar la conductividad del ZnO es mediante su impurificación. Con metales del grupo IIIA tales como In¹⁰, Al^{11,12}, que se incorporan al material substituyendo al Zn, se pueden obtener resistencias de capa del orden de 10 ohms/cuadro. Sin embargo, al someter al material impurificado a tratamientos térmicos, se observan problemas de inestabilidad^{12,13}; fenómeno no deseado en una estructura fotovoltaica. Elementos del grupo VIIA tales como Cl⁸, F^{14,15}, pueden también impurificar al ZnO al substituir al oxígeno; pero, en el caso del Cl, se ha observado que su incorporación afecta la calidad óptica de la película⁸.

De lo anterior, claramente es importante elegir el impurificante adecuado así como la técnica de elaboración para preparar un óxido de zinc con la mayor conductividad, alta transparencia y estabilidad para ser usado en una estructura fotovoltaica.

El objetivo fundamental en este trabajo es la elaboración y caracterización de películas delgadas de óxido de zinc impurificado con flúor ZnO:F, preparado por rocío pirolítico y estudiar la dependencia de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del material en función de las condiciones de depósito. Como resultado de este estudio se determinarán las condiciones óptimas de preparación para producir un material que pueda ser usado en una estructura fotovoltaica tipo heterounión N-P ó tipo SIS participando como una capa activa, o bien, como un contacto conductor transparente para una celda solar.

Se ha elegido el proceso de rocío pirolítico para la elaboración del compuesto debido, a que es una técnica simple, económica y que no requiere equipo de alta precisión para su operación. Presenta la versatilidad de que se puede elaborar toda una estructura fotovoltaica en película delgada^{16,17}; es decir, material absorbedor, material activo, contacto conductor transparente, película antireflectora y encapsulante, todas ellas en área grande, requisito que es indispensable para la reducción de costos de las estructuras fotovoltaicas.

Se escogió al FLÚOR como el impurificante adecuado para el ZnO, ya que, si substituye al oxígeno en la red cristalina, un electrón de valencia del Zn quedará libre. Además, los iones de flúor son aproximadamente del mismo tamaño que los iones de oxígeno¹⁸ y, al substituirlos, no

producirán grandes distorsiones en la red cristalina, perturbarán principalmente la banda de valencia dejando prácticamente sin alterar la banda de conducción, y como consecuencia, se tendrá una mayor movilidad electrónica en el semiconductor^[15], beneficiando a la conductividad eléctrica del material. Por otra parte se sabe que el Flúor es eléctricamente inactivo lo que apoya más su uso como impurificante para el ZnO, de donde, con alta conductividad y transparencia, este semiconductor podrá emplearse como un contacto conductor transparente en una celda solar basada en silicio amorfo sin que se tengan problemas de difusión de F hacia el a-Si^[15].

El presente trabajo de investigación fue desarrollado en 6 capítulos, conclusiones y referencias, los cuales se resumen brevemente a continuación:

En el Capítulo I se describe, en forma general, el proceso rocío pirolítico. Se analizan los diferentes parámetros de control y se hace énfasis en cuál de ellos es el más importante para la elaboración en películas delgadas. Se estudia también la cinética de crecimiento del material en película delgada y, los aspectos químicos inherentes al proceso.

En el Capítulo II se presenta, en forma básica, las propiedades eléctricas de los sólidos cristalinos, en especial en monocristales. Considerando como base los mecanismos de conducción en éstos materiales, se explica cuales son los procesos de conducción en policristales.

En el Capítulo III se analiza las propiedades físicas de los óxidos semiconductores transparentes, entre estas están la microestructura, las propiedades ópticas: transmisión, reflexión, coeficiente de absorción y los criterios de evaluación para un contacto conductor transparente.

En el Capítulo IV se presenta las propiedades físicas del ZnO y sus procesos de elaboración en película delgada. Se muestra también, para películas delgadas elaboradas por rocío pirolítico, una revisión de las propiedades optoelectrónicas del material en función de los parámetros de depósito.

En el Capítulo V se describe la técnica de elaboración, mostrando diagramas del equipo usado para la elaboración del ZnO:F y una discusión del porque el uso de ciertos parámetros de elaboración; además, se discute la razón fundamental de los compuestos usados para la elaboración del material; se presentan las técnicas de caracterización estructural, de concentración, óptica y eléctrica.

En el Capítulo VI se muestra y se discute cada uno de los resultados en función de los parámetros de depósito, y de estos, se infiere su posible aplicación hacia una estructura fotovoltaica.

Por último, se concluye que las propiedades optoelectrónicas del material elaborado con determinados parámetros presenta un gran potencial de uso para una celda solar. Se propone como línea de investigación futura, la elaboración de estructuras fotovoltaicas tipo heterounión, usando como base materiales semiconductores monocristalinos tipo p, materiales policristalinos tipo p. y estructuras PIN basadas en silicio amorfo o en calcogenuros metálicos, en las cuales el ZnO:F actúe como un contacto conductor transparente.

DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA DEL PROCESO ROCÍO PIROLÍTICO.

1.1 INTRODUCCIÓN.

En las últimas dos décadas, el desarrollo de materiales en películas delgadas ha experimentado un impulso tecnológico debido a su demanda para aplicaciones diversas en la industria de la microelectrónica. También, a partir de consideraciones económicas, se ha impulsado el uso de este tipo de materiales en área grande para aplicaciones solares: fototérmicas y fotovoltaicas. Para aplicaciones fotovoltaicas se requieren, entre otros materiales, a aquellos que tengan una transparencia alta y una conductividad eléctrica casi metálica, para ser usados como contactos eléctricos. Estas dos características no se pueden tener en un material semiconductor intrínseco estequiométrico. Películas delgadas de metales pueden presentar un comportamiento eléctrico aceptable pero con una transparencia pobre (menor del 50%). El único camino para obtener un conductor eléctrico con una transmisión óptica alta es la de forzar, la degeneración electrónica, al introducir un impurificante apropiado o evitar la estequiometría de un óxido metálico, los que en general, muestran un ancho de banda óptico mayor que 3 eV. Estas características pueden obtenerse en óxidos de cadmio, estaño, indio, zinc, y sus aleaciones en la forma de película delgada.

Existen varias técnicas para elaborar materiales en película delgada. Por ejemplo: para aplicaciones en celdas solares, éstos pueden ser elaborados por evaporación térmica al vacío, pulverización (sputtering) usando D.C. ó R.F., evaporación por bombardeo electrónico, depósito por vapor químico, electrodeposición, depósito por baño químico, proceso de serigrafía y sinterizado, rocío pirolítico, SILAR, por mencionar algunas^[19]. De estas técnicas las que presentan un alto potencial de aplicación industrial debido a que requieren poca tecnología de control, son simples y la energía requerida para su operación es mínima son las que se basan en reacciones químicas o electroquímicas. Dentro de éstas, el proceso de rocío pirolítico ha sido usado desde que en 1910, fue reportado por Foex^[20] para la obtención de óxidos transparentes. Posteriormente, rocío pirolítico fue aplicada para la elaboración de compuestos en base al selenio y azufre^[21] para aplicaciones en fotodetectores y, después, para elaborar completamente una celda solar de heterounión CdS/CuxS^[22]. Desde entonces, esta técnica se ha aplicado extensivamente para la elaboración de diferentes compuestos, los que han sido usados en una gran variedad de dispositivos electrónicos tales como: electrodos para celdas fotoquímicas, sensores de gas; y también, optoelectrónicos tales como: recubrimientos antireflectores, recubrimientos térmicos, celdas solares, fotodetectores, etc.

En este capítulo se examinarán los principios básicos de la técnica de rocío pirolítico. Se hará énfasis en su simplicidad, lo que la hace, una técnica prometedora que está jugando un papel muy importante para el desarrollo de celdas solares de bajo costo. Sin embargo, como en otros

métodos simples, hay que distinguir entre lo que es operacionalmente simple y lo que es física ó químicamente simple. Rocío pirolítico tiene su propia complejidad la cuál debe de ser entendida y manejada si es que se pretende obtener con este proceso materiales con propiedades físicas reproducibles, de buena calidad y que puedan ser usadas en un dispositivo fotovoltaico.

I.2 ASPECTOS GENERALES.

El proceso de rocío pirolítico se lleva a cabo cuando una solución química, usualmente acuosa, la cuál contiene sales solubles de los átomos del compuesto deseado, es finamente "atomizada" y rociada, mediante una cabeza atomizadora o pulverizadora, sobre un substrato caliente. Cada gota del rocío golpea el substrato caliente efectuándose una reacción química pirolítica formandose un cristal o cúmulos cristalinos del producto. El substrato proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica de la solución y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes seguida por una sinterización y recristalización de los cúmulos cristalinos. Como resultado se tiene una película delgada uniforme. Los productos de desecho y los solventes usados para formar la solución acuosa escapan en forma de vapor y no se incorporan a la película. Con la palabra "atomizada" se debe entender que la solución acuosa es transformada en gotas finas usando un dispositivo de rocío y un gas portador, el cuál puede o no jugar un papel activo en la reacción pirolítica^[23,24]. Los solventes líquidos usados para formar la solución sirven para llevar a los agentes reactivos y distribuirlos uniformemente sobre el área del substrato durante el proceso, y en algunos casos, toman parte en la reacción pirolítica.

Ya que la fenomenología del proceso rocío pirolítico involucra una reacción química estimulada térmicamente entre cúmulos de líquido o gotas o vapor de alguna solución, las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del material obtenido en película delgada dependen fuertemente de parámetros físicos y químicos. Dentro de los primeros podemos mencionar a los que dependen de la geometría del sistema de rocío: tasa de flujo, tamaño y distribución de las gotas, temperatura de proceso, distancia entre la cabeza rociadora y el substrato, y la rapidez de extracción de compuestos volátiles. Dentro de los parámetros químicos están: tipo de materiales a reaccionar, concentraciones de partida, solventes a utilizar y, el tipo de gas portador así como su tasa de flujo.

Todos estos parámetros deben de controlarse adecuadamente si se pretende elaborar películas delgadas con propiedades optoelectrónicas reproducibles.

I.3 SISTEMA DE ROCÍO.

En la Fig. I.1 se muestra un diagrama esquemático de un sistema de rocío. Este tiene como elemento principal a la cabeza pulverizadora que es en donde llegan, a través de controladores de flujo, tanto la solución a rociar así como el gas portador que proporcionará la fuerza necesaria para "pulverizar" a la solución.

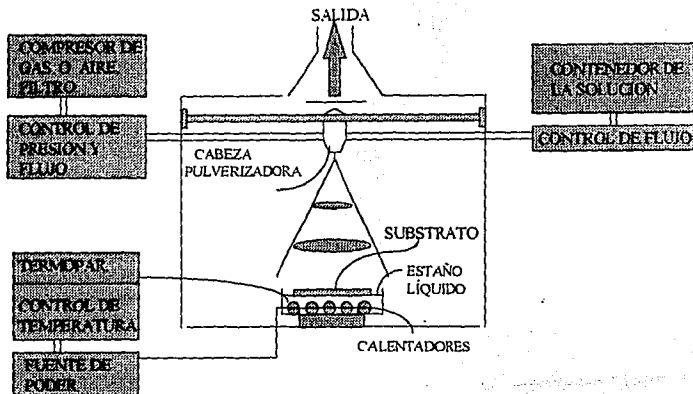


Fig.1.1: Diagrama esquematizado de un sistema de rocío pirolítico.

La temperatura del sustrato se mantiene constante a un valor predeterminado usando un controlador de temperatura. Es común usar como calentador a un baño de estaño fundido para obtener temperaturas uniformes en el sustrato. El área de rocío está limitada por la cabeza pulverizadora y la presión del gas portador; pero si se colocan mecanismos neumáticos o electromecánicos en la cabeza rociadora, o en el sustrato, o en ambos, es posible cubrir áreas tan grandes como se requieran. Tanto el calentador como la cabeza rociadora generalmente se encuentran dentro de una cámara cerrada con sistema de extracción para remover los vapores producidos por la reacción pirolítica y para tener un patrón de flujo de rocío estable.

La uniformidad en el tamaño de las gotas es uno de los parámetros que más se debe cuidar en el proceso. Por lo general el patrón de rocío, el tamaño y la distribución de las gotas, así como la tasa de flujo dependen fuertemente de la geometría de las boquillas que se usan para la solución y para el gas. Los sistemas de rocío pueden ser estacionarios, con áreas de rocío de unos cuantos centímetros cuadrados; o móviles, cuya área de rocío puede ser hasta de metros cuadrados. Para ambos sistemas se han desarrollado una variedad de boquillas rociadoras. En la Fig.1.2 podemos ver un corte transversal de algunas de las boquillas que son usadas comúnmente en esta técnica. Estas boquillas se pueden fabricar usando materiales tales como vidrio corning, teflón, acrílico, cuarzo, latón y acero inoxidable.

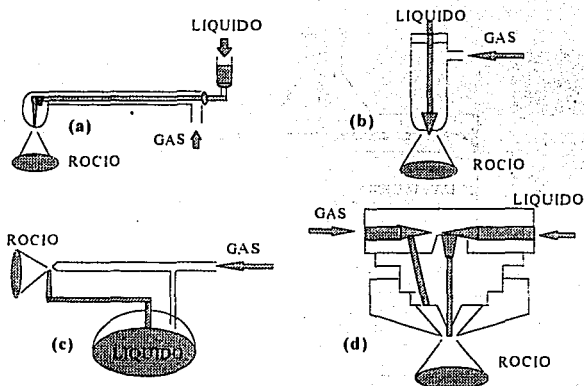


Fig. 1.2: Corte transversal de varias boquillas para pulverización. Las mostradas en (a,b,c) son hechas totalmente de vidrio., y la (d) muestra una boquilla comercial de metal.

1.4 EL PROCESO DE PULVERIZACIÓN.

El fenómeno mas importante en la técnica de rocío pirolítico es la pulverización de la solución, es decir, la transformación de ésta en gotas pequeñas por medio de una acción cortante. Esta acción cortante puede ser producida mediante un chorro de un gas comprimido (sistema neumático) el cual es expulsado a través de un pequeño orificio en donde, mediante la diferencia de presiones que existen en ese punto debido a la velocidad con que esta saliendo el gas, la solución es succionada y después pulverizada, o bién, inyectando la solución a presiones muy altas. También se puede usar una cabeza de vibración ultrasónica a la cual llega la solución.

En la Fig. 1.3 se muestra la manera en que se forman las gotas en la boquilla de un sistema neumático. En ella se muestran tres regiones principales. La región A, cuya longitud es proporcional a la tasa de flujo de la solución, se encuentra localizada enfrente de la boquilla en donde el líquido abandona a la punta de la cabeza rociadora y es acelerada dentro del cono principal de aire que es una zona de alta turbulencia. En la región B se lleva a cabo el proceso de pulverización debido a la turbulencia del aire que produce fuerzas cortantes sobre el líquido, transformando a éste, en pequeñas gotas. Debido al "chorro de aire" en la zona en donde se unen las regiones A y B se forma un remolino, que se expande tomando la forma de una hélice que envuelve a todas las gotas pequeñas producidas, formando lo que se conoce comunmente como un aerosol. Si la solución usada reacciona con la boquilla, entonces en la punta de ésta puede aparecer erosión. Si esto sucede, entonces la geometría de la boquilla cambia y se afecta todo el proceso de pulverización. La región C es una zona que se forma fuera del

como principal cuando el diseño geométrico de la cabeza rociadora no ha sido mecánicamente optimizado. En dicha región se pueden observar gotas con baja velocidad¹²⁵¹.

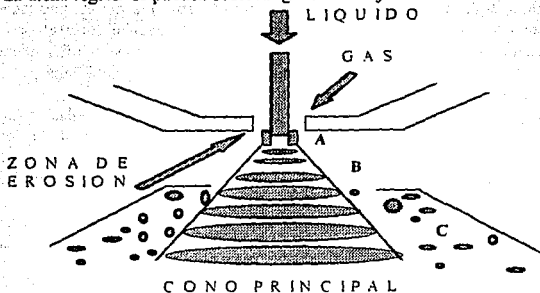


Fig.1.3 Modelo básico de pulverización de la solución y formación de las gotas en un sistema neumático.

1.5 CINÉTICA DE CRECIMIENTO.

Para que se lleve a cabo la reacción pirolítica es necesario que, después de la pulverización, el aerosol sea dirigido hacia un sustrato caliente, lugar en donde se formará el material deseado en forma de película delgada a través de una reacción pirolítica. Bajo condiciones ideales, a medida que las gotas se aproximan al sustrato caliente, los solventes usados tienden a vaporizarse dejando únicamente los compuestos no-volátiles. Sin embargo, una variación en el tamaño de las gotas dará lugar a que estas tengan un comportamiento térmico diferente y entonces se tengan diferentes procesos de depósito. Estos procesos se muestran esquemáticamente en la Fig.1.4 y se pueden sintetizar como sigue¹²⁶¹:

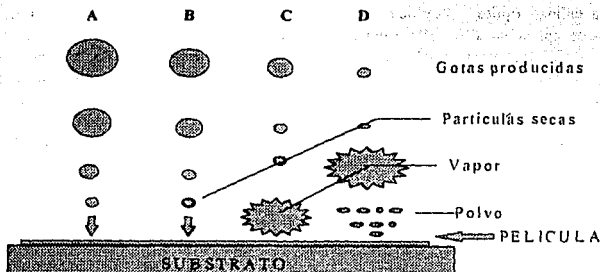


Fig.1.4 Relación entre el proceso de depósito y el tamaño de las gotas.

Proceso A: Cuando las gotas son muy grandes éstas absorben poca energía térmica de sus alrededores en su viaje hacia el sustrato. Esto trae como consecuencia que el solvente usado no se vaporice totalmente y, al llegar al sustrato caliente, crean puntos fríos en éste. Si la temperatura de sustrato no es lo suficientemente grande para favorecer una reacción pirolítica, entonces se obtendrá una película de mala calidad óptica (reacción química incompleta).

Proceso B: Cuando las gotas son de tamaño medio todo el solvente en ellas se vaporiza antes de llegar al sustrato, dejando partículas secas precipitadas de los compuestos que forman la solución. Este precipitado se deposita en el sustrato en donde se funden o subliman causando, como en el caso anterior, puntos fríos que hacen que se forme una película de mala calidad.

Proceso C: Cuando las gotas tienen el tamaño ideal el solvente se vaporiza totalmente mucho antes de llegar al sustrato. De esta manera el precipitado que viaja hacia el sustrato se funde, se vaporiza y se difunde sobre la superficie de éste. De esta manera las moléculas de los compuestos usados interaccionan entre sí mediante procesos de absorción, difusión superficial y reacción; permitiendo de esta manera la nucleación y el crecimiento de una película delgada en donde los residuos de los compuestos se evaporan y se difunden fuera de la superficie. Este proceso es lo que se conoce como un depósito por vapor químico^[27,28].

Proceso D: Cuando las gotas son muy pequeñas toda la reacción completa se lleva a cabo durante el trayecto del aerosol hacia el sustrato. En este caso, los compuestos al reaccionar pueden condensarse y formar micro-cristales que llegan al sustrato en forma de polvo, creándose, un material con porosidades y con propiedades optoelectrónicas no adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas.

Por otra parte, usando fotografías de alta velocidad de la aerodinámica de la pulverización y el impacto de las gotas en el sustrato, Curt M. Lampkin^[29] logró correlacionar la dinámica del proceso con la cinética de crecimiento de la película y sus características topográficas. Encontró que, para el caso de CdS, si las gotas que forman el aerosol son uniformes tanto en tamaño como en su momento dinámico, entonces la película delgada obtenida es lisa y con muy buena calidad óptica. También encontró que el patrón del aerosol es más uniforme y definido si se aplica un alto voltaje entre la cabeza rociadora y el sustrato. Esto se debe principalmente a que el campo eléctrico ioniza a todo el rocío y su efecto, es observable en aquellas gotas pequeñas que se mueven con velocidad vertical lenta fuera del cono principal. De esta manera el campo mejora el patrón de rocío, aumenta la velocidad vertical de las gotas, obliga a que éstas golpeen rápidamente el sustrato y frena casi todo el movimiento horizontal de las gotas. Todo esto influye en la formación de la película mejorando el proceso de depósito. Podemos argumentar también en base a los estudios de Banerjee^[30] que, cuando el proceso de depósito es controlado por las gotas que llegan al sustrato, tal y como se explicó en el proceso A, éstas al impactarse sobre la superficie caliente tienden a aplastarse debido a su momento. Este aplastamiento está controlado por las fuerzas radiales que se generan en el instante del impacto y la tensión superficial, transformando a la gota en un disco con mayor masa en su periferia. Esta nueva geometría depende del momento dinámico y del volumen de la gota, así

como de la temperatura del sustrato. El disco así formado tiene un comportamiento oscilatorio momentáneo, producido por la evaporación térmica de los compuestos volátiles de la solución, hasta que solidifica. Por lo tanto, la formación de la película es el resultado neto de cuatro etapas: (a) aplastamiento de la gota transformándose en un disco, (b) reacción pirolítica de los compuestos constituyentes, (c) evaporación del solvente usado, y (d) repetición de los anteriores procesos para las siguientes gotas.

En conclusión, la película elaborada mediante estos procesos está constituida por discos que se traslapan. Cada disco corresponde a una gota y su forma esta determinada por la dinámica de la gota, que llega al sustrato, la energía superficial y los procesos térmicos que se llevan a cabo. La cinética de crecimiento y las características estructurales de las películas dependen sobre todo de la movilidad lateral de las gotas y la cinética de unión y sinterizado de los discos traslapados convertidos en cristales. En la Fig.1.5 podemos observar una microfotografía de una película de ZnO elaborada mediante este proceso en donde se corrobora experimentalmente el crecimiento disco a disco [Ref. 117].

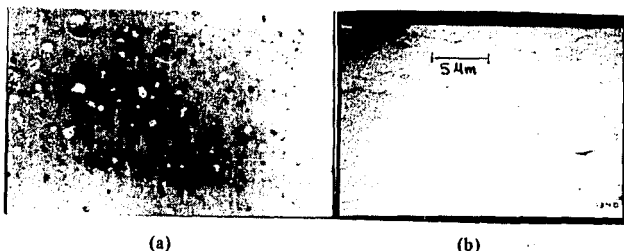


Fig.1.5 Microfotografía de la superficie de una película de ZnO vista mediante un microscopio metalúrgico (a), y de barrido electrónico (b).

El modo de crecimiento anterior presenta las siguientes características:

- (1) El crecimiento disco-a-disco que se realiza al azar, expuesto a un flujo continuo de gotas, elimina los defectos microscópicos y macroscópicos y las cavidades en la formación de la película. Si la temperatura de sustrato es lo suficientemente alta como para completar la reacción pirolítica, entonces las películas elaboradas por este proceso no presentan microhuecos aún en espesores menores de 1000 Å.
- (2) La microestructura de las películas puede depender fuertemente de las condiciones de depósito, tales como: geometría de la cabeza rociadora, gas portador, tasas de gas y de solución, velocidad de las gotas, tamaño y geometría de ellas, naturaleza y temperatura del sustrato, cinética y termodinámica de la reacción pirolítica, y la uniformidad de la temperatura del sustrato durante el depósito.
- (3) Es posible elaborar películas impurificadas o preparar películas con diferentes componentes al agregar en las soluciones de partidas, los complejos solubles adecuados. De ésta manera.

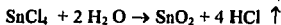
se puede controlar la composición, las propiedades estructurales y las características optoelectrónicas,

1.6 ASPECTOS QUÍMICOS.

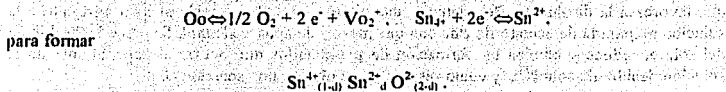
Las sustancias químicas que se usan en el proceso de rocío pirolítico deben de satisfacer diversas condiciones. Una de ellas es que deben de ser solubles y proporcionar todas las especies necesarias para producir el material deseado en película delgada mediante una reacción química activada térmicamente. Los residuos de las sustancias químicas constituyentes, así como el solvente deben de ser volátiles a la temperatura de trabajo. Para un material dado, es posible encontrar un número de combinaciones de compuestos químicos que satisfagan las condiciones anteriores. Es claro que cada combinación, tendrá sus propias características termodinámicas y cinéticas en el proceso de rocío pirolítico, de tal manera que se requerirán diferentes valores de los parámetros de depósito para obtener películas comparables en sus propiedades estructurales y físicas. El solvente más usado es el agua, que en el caso de los óxidos metálicos, actúa como el agente oxidante más conveniente. Una mezcla de alcohol y agua como solvente también proporciona un medio para obtener una reacción pirolítica beneficiada. Se ha probado que bajo condiciones de preparación equivalentes, las películas delgadas elaboradas con solventes basados en alcohol, requieren de temperaturas de elaboración más bajas que las elaboradas en soluciones basadas en agua, ya que, el calor de evaporación de los alcoholes es mucho menor que el del agua^[24,25] y, lo que es más importante, presentan mejores propiedades optoelectrónicas.

El proceso para los óxidos metálicos consiste en disolver una sal metálica en agua y esta solución rociarla sobre un sustrato caliente. Por ejemplo, se han usado los siguientes cloruros metálicos para los respectivos compuestos: SnCl₄ para SnO₂, InCl₃ para In₂O₃, AlCl₃ para Al₂O₃, CoCl₃ para Co₂O₃, y ZnCl₂ para ZnO. Normalmente se usan, para elaborar películas con buenas propiedades ópticas, soluciones acuosas de los cloruros anteriores con concentraciones entre 0.01 a 0.1 M. La concentración óptima está en función de la química de la reacción, tasas de flujos y de las propiedades optoelectrónicas que se requieren para la película.

Las películas delgadas de óxido de estaño son elaboradas al rociar una solución de SnCl₄ sobre un sustrato caliente. La sal es diluida en una mezcla de agua con alcohol etílico con el objeto de reducir la tensión superficial de las gotas y aumentar su volatilidad en el aerosol. También se han usado otros solventes tales como: alcohol metílico, propanol, 2-propanol. El uso de estos alcoholes trae como consecuencia que la solubilidad del SnCl₄ disminuya y la solución se vuelve turbia debido a que se favorece la formación de hidróxido de estaño. Para conservar a la solución clara, es necesario agregar cierta cantidad de HCl^[32,37]. En principio, la reacción química que uno espera que ocurra cuando la solución es rociada sobre un sustrato caliente es la siguiente^[24]:

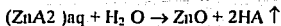


Si la reacción anterior se satisface, entonces es de esperarse que el material elaborado tenga muy baja conductividad a temperatura ambiente debido a que se esta produciendo un material estequiométrico; pero, se ha observado que las películas así producidas presentan alta conductividad como resultado de una alta concentración de portadores. luego entonces debemos de postular que se tiene una oxidación incompleta del material resultante. J.C.Manificier y colaboradores³³¹ han propuesto que al no tenerse una oxidación completa; la presencia de las vacancias iónicas de oxígeno ($Vo^{2\cdot}$) están asociadas con la conversión de Sn^{4+} a Sn^{2+} a través de las relaciones:



De esta manera, el número de las vacancias iónicas de oxígeno ($Vo^{2\cdot}$) es igual al número de las especies iónicas Sn^{4+} que son reducidas a Sn^{2+} , formando una banda de estados donadores. Podemos substituir d moles de iones de oxígeno por iones de cloro para obtener un semiconductor de valencia controlada del tipo $Sn^{4+}e_d O_{(2-d)}^{2-} Cl_d$. Ya que el cloro tiene un orbital 2p menos que el oxígeno para participar en el enlace, entonces, el átomo de estaño retiene un electrón extra 5s que proporciona niveles donadores poco profundos que dan una alta conductividad²⁶¹. Así que la conductividad eléctrica en el óxido de estaño, elaborado por el proceso de rocío pirolítico, es atribuido a la presencia de iones de estaño multivalentes (vacancias de oxígeno) y/o a iones de cloro. La desviación de la estequiometría (deficiencia de oxígeno) puede estar controlada por el agua y/o alcohol contenido en la solución, ya que las moléculas de agua proporcionan el oxígeno y el alcohol actúa como agente reductor; o también, por la adsorción de oxígeno que se lleva a cabo durante el enfriado de la muestra después de elaborarse.

El óxido de zinc se puede elaborar mediante el proceso rocío pirolítico usando soluciones acuosas de sales de zinc (cloruros, nitratos y acetatos) como compuestos de partida¹⁶¹. Cuando alguno de ellos es rociado sobre un sustrato caliente, se lleva a cabo la siguiente reacción térmicamente activada:



en donde A representa el anión de la reacción. El uso de alcoholes para formar la solución trae efectos benéficos sobre el proceso de descomposición, así como una reducción de la oxidación de la película resultante. Es de esperarse que películas producidas por la reacción anterior sean estequiométricas teniendo un comportamiento eléctrico de un aislante; pero, se ha encontrado que películas de ZnO sin impurificar presentan alta conductividad eléctrica debido a una oxidación incompleta y/o al exceso de zinc producido por las vacancias de oxígeno. Si se usa cloruro de zinc como compuesto precursor, la incorporación de Cl en la red aumenta la concentración de portadores; pero, se ha demostrado que la existencia de Cl en la red del ZnO reduce la transmisión óptica de la película obtenida¹⁶¹. Si consideramos los calores de reacción

para que los precursores nitrato de zinc, cloruro de zinc, acetato de zinc se transformen en ZnO en la reacción anterior, los nitratos son más favorecidos (-10 kcal/mol) que los acetatos (-0.1 kcal/mol) y que los cloruros (30 kcal/mol), ya que presentan el menor calor de reacción para el anión correspondiente^[8]. Esto sugiere que, si el precursor no se descompone después de que se lleva a cabo la oxidación, una acumulación del anión correspondiente se incorporará a la película. Esto ha sido observado y se ha encontrado que, la concentración del anión correspondiente, disminuye conforme aumenta la temperatura de sustrato, trayendo como consecuencia una película de mejor calidad tanto en sus propiedades ópticas como eléctricas. También puede reducirse dicha incorporación al agregar a la solución el ácido correspondiente que favorezca la disolución. Por ejemplo, una cierta cantidad de ácido acético agregado a la solución preparada de acetato de zinc con una mezcla de agua y alcohol, favorece la disolución del soluto, reduce y elimina la formación de precipitados que ocurre al bajar el pH de la solución debido al alcohol^[32], y como resultado, se obtiene una solución clara.

1.7 IMPURIFICACIÓN Y DEPÓSITOS MÚLTIPLES.

Una de las grandes ventajas del proceso rocío pirolítico con respecto a otras técnicas de depósito químico, es que se pueden controlar las propiedades eléctricas del material elaborado a través de la impurificación de las soluciones de partida. Es decir, se pueden impurificar los semiconductores a elaborar usando diferentes sales de partida mezcladas en una misma solución. Además, se puede obtener películas de compuestos múltiples, aleaciones o estructuras compuestas dependiendo de la reacción de los productos usados, así como de sus interacciones. Varias reacciones pirolíticas simultáneas se pueden hacer eligiendo las sales apropiadas. Se puede usar una cabeza de pulverización para rociar a la solución común, o bien, varias cabezas de pulverización, una para cada sal y, si es necesario, con diferente gas portador. Este último proceso ha sido utilizado por Deshotals y colaboradores^[33] para producir CdS impurificado con In y Ga.

También se pueden producir películas de multicapas al elaborar consecutivamente películas delgadas de diferentes compuestos, a través de diferentes cabezas de pulverización, y lo que es muy importante para aplicaciones optoelectrónicas, películas cuya composición química varíe espacialmente. Como la reacción pirolítica de materiales multicomponentes toma lugar en cúmulos muy pequeños bajo condiciones fuera de equilibrio, uno puede esperar que el criterio de solubilidad para aleaciones y formación de compuestos sea, de alguna manera, similar a un proceso de vapor químico.

Ya que no es posible tener exactamente los mismos parámetros termodinámicos para las diferentes reacciones pirolíticas, la composición de la película no está relacionada de forma sencilla con la composición de la solución de partida. Dicha correlación puede ser establecida empíricamente para cada sistema. En algunos casos, como por ejemplo mezclas de cloruros de cadmio y de zinc en tiourea, que dan lugar a la formación de la película $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, tienen la misma proporción tanto en la película como en la solución de partida, satisfaciéndose esto sobre una gran variedad de proporciones siempre y cuando se elija la temperatura de sustrato óptima para cada proporción. Desviaciones de esta condición generan películas ricas en Cd o en Zn^[31]. Por otra parte, si uno de los compuestos tiene una presión de vapor baja o forma compuestos gaseosos volátiles, su incorporación a la película es muy pobre. Este es el caso

cuando al SnOx se le impurifica con flúor. Típicamente, con una razón atómica F:Sn de 0.38 en la solución, proporciona películas que contienen un porcentaje pequeño de flúor¹³². Por otra parte, para SnOx impurificado con antimonio se ha encontrado que la razón atómica de la solución es la misma que la que se encuentra en la película¹³¹.

La técnica de pulverizar al mismo tiempo sales de diferentes compuestos ha sido usada extensivamente para impurificar óxidos metálicos de Sn, In, Cd, Zn, Ti y Co. El óxido de estaño ha sido impurificado con átomos de Sb, In, Cd, Bi, y W^[24,32,37] (impurezas catiónicas); y también con átomos de F, Cl^[24] (impurezas aniónicas). Similáramente el óxido de indio ha sido impurificado con Sn, Ti, Sb, F, Cl y, con una mezcla de Sn y F^[24]. El óxido de zinc ha sido impurificado con átomos de In^[10,34], Te^[35], Al^[12] (impurezas catiónicas); y con F, usando el proceso de depósito por vapor químico, como impureza atómica^[15].

En la Tabla I.1 se muestra algunas de las soluciones que son usadas para producir óxidos metálicos transparentes con propiedades optoelectrónicas adecuadas para una aplicación fotovoltaica; es decir, alta transmisión óptica en la región del visible y baja resistencia de capa. En dicha tabla, T_v es la transmisión óptica promedio en el visible, n es la concentración de portadores y R_s es la resistencia de capa o superficial

1.8 PARÁMETROS DE CONTROL.

En un sistema neumático como el que se describió en 1.3 los parámetros de control más importantes para el proceso son: la naturaleza y la temperatura de sustrato, la composición de la solución, los tasas de flujos de gas y de solución, el tiempo de depósito y la distancia de la cabeza rociadora al sustrato. Ya que en el proceso de rocío pirolítico se involucra una dinámica de evaporación y una reacción endotérmica, que son fuertemente dependientes de la temperatura de sustrato, se puede decir que este parámetro es el que afecta principalmente la calidad de la película, y por lo tanto, es el más importante en el proceso. La temperatura mínima a la cual una película puede ser elaborada por esta técnica está determinada por la temperatura de descomposición de la sal reactante en la reacción pirolítica. Por ejemplo, se tiene que para tasas de flujos de solución y de gas, constantes con un tiempo de depósito de 10 min, se ha encontrado que la razón de depósito para el ZnO disminuye conforme aumenta la temperatura de sustrato^[6]. A bajas temperaturas generalmente la reacción es lenta formándose una película gruesa blanquecina y con textura rugosa. Esto se debe a que las gotas del rocío no tienen el tiempo suficiente para que se lleve a cabo la reacción pirolítica, por lo cual, el solvente no se evapora rápidamente. Luego, se tiene baja reevaporación de los compuestos constituyentes y algunos subproductos o compuestos intermedios se incorporan a la película. A altas temperaturas se obtienen películas con textura lisa, homogéneas, delgadas y con muy buena adherencia. Estas películas tienen composición química y concentración de impurezas diferentes a las producidas a bajas temperaturas. A más altas temperaturas, la reevaporación de las especies aniónicas toma lugar, obteniéndose un depósito rico en metal.

TABLA I.1

Algunas soluciones comúnmente usadas para la preparación de óxidos metálicos transparentes y las propiedades optoelectrónicas del material elaborado

OXIDO	SAL	IMPURIFICANTE	SOLUCIÓN	R_{\square} (Ω/\square)	n (cm) ⁻³	T_{tr} (%)
SnOx:Sb	SnCl ₄ , 5H ₂ O	SbCl ₃ , 1.35 gr, 1.4% mol. disuelto en HCl concentrado.	Alcohol 2-propanol, 150 ml	60	2E20	87
SnOx:F	SnCl ₄ , 5H ₂ O	NH ₄ F, 1.0 gr, 65.4% mol.	Alcohol 2-propanol, 5 ml.	9	4E20	75
InxOy:Sn	InCl ₃ , 8,2 gr	SnCl ₄ , 5H ₂ O, 2% atómico	Agua y C ₂ H ₅ OH, 42 gr. cada uno y 5,5 gr de HCl.	19	7E20	85
ZnOx	ZnCl ₂ , 100 ml a 0.1 M	ninguno	Agua y 1.2 ml de H ₂ O ₂	200	1E18	80
ZnOx:In	Acetato de Zinc, 25 ml al 0.5M	InCl ₃ , 0.4 ml al 0.5M	Alcohol 2-propanol mas ácido acético	20	2E20	80

Es pertinente enfatizar que la microestructura de las películas elaboradas mediante este proceso así como sus propiedades optoelectrónicas dependen fuertemente de la temperatura de sustrato^[8,17,23,24,26]. Películas producidas a bajas temperaturas (menor de 300 °C) por lo general son amorfas^[33] mientras que a altas temperaturas son policristalinas^[33,35] cuyo tamaño de grano. así como la orientación de éstos, depende de la temperatura. Cuando se incrementa la temperatura del sustrato, el tamaño de grano aumenta sin tener un crecimiento preferencial^[36]. En general el proceso de rocío pirolítico afecta la superficie del sustrato, por lo cual, es deseable que éste no tome parte en la reacción endotérmica. Sustratos que pueden considerarse como neutros están limitados a sustratos de vidrio, cuarzo, cerámica y algunos sustratos recubiertos con óxidos, nitruros o carburos. Pero aún así, es posible activar iones alcalinos (Na⁺, Li⁺, Ca²⁺) del sustrato que, a determinadas temperaturas, pueden incorporarse a la película, aumentando esta posibilidad conforme se incrementa la temperatura de sustrato. Por ejemplo, iones de Na⁺, Li⁺, pueden incorporarse al SnOx o al InOx:Sn sustitucionalmente afectando las propiedades eléctricas.

Con respecto a las tasas de flujos de gas y de solución, se ha encontrado que, para una temperatura de sustrato constante y flujo de solución fijo, la calidad de la película se mejora al incrementar el flujo de gas. Esto se debe a que si el flujo de gas es grande, se tiene una mejor

pulverización con gotas más pequeñas y uniformes, trayendo como consecuencia que la reacción pirolítica se realice completamente y se tengan películas delgadas, lisas y con buenas propiedades ópticas. En cambio, si se aumenta el flujo de solución manteniendo constantes el flujo de gas y la temperatura de sustrato, se obtienen películas con mayor tasa de depósito y si la temperatura no es la adecuada para que se lleve a cabo una reacción pirolítica completa, entonces las películas son blanquecinas con rugosidades en la superficie y baja transmisión óptica.

1.9 CONCLUSIONES.

Se ha analizado en las secciones anteriores las características fundamentales del proceso rocío pirolítico para la elaboración de películas delgadas. Desde un punto de vista técnico podemos decir que, para instalar un sistema de producción de películas delgadas usando este proceso no se requiere equipo y tecnología refinada. La parte fundamental es la cabeza rociadora que, según se ha dicho, puede ser elaborada con vidrio o metales. El diseño geométrico de ella es la parte medular del sistema, ya que ahí es donde se produce el rocío de la solución. Los otros componentes del sistema son baratos y de fácil manejo. Entre estas están: flujómetros o rotámetros para controlar las tasas de flujo del gas portador y de la solución; un calentador con un control de temperatura para mantener al sustrato con temperatura constante durante el tiempo de depósito; y una cámara con un sistema de extracción para evitar posibles contactos del operador con los gases producidos durante la reacción pirolítica.

Las ventajas fundamentales de este proceso sobre otras técnicas de elaboración de películas delgadas son, además de su sencillez, la posibilidad de producir películas delgadas que pueden ser impurificadas a partir de las soluciones de partida, la producción de multicapas de diferentes compuestos y la elaboración de películas delgadas en área grande. Todo esto sin tener que modificar sustancialmente el diseño original.

Los materiales en película delgada que se pueden elaborar con este proceso sólo están limitados por la imaginación del investigador y no por la técnica misma. Se pueden producir compuestos binarios tales como los óxidos metálicos, CdS, ZnS, ZnSe, CdSe, CdTe, AgS, PbS, HgS, CuS, Ga₂S₃; compuestos ternarios tales como CuGaS₂, CuGaSe₂, CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, AgInSe₂; y otros materiales que pueden tener aplicaciones en la industria optoelectrónica.

PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN SÓLIDOS CRISTALINOS: SEMICONDUCTORES

II.1 INTRODUCCIÓN

El término semiconductor debe de ser usado en los materiales cuya conductividad aumente exponencialmente con la temperatura. Estos materiales presentan una conductividad pequeña cuando se les compara con los metales, pero grande cuando se les compara con los aislantes. También es conocido que el comportamiento eléctrico de un mismo semiconductor depende de su estado cristalino, de su espesor y de las impurezas; ya que, se pueden elaborar, dependiendo de las técnicas que se usen, en forma pura o con impurezas, semiconductores monocristalinos, policristalinos o amorfos; con espesores desde el orden de decenas de micras hasta espesores del orden de décimas de micra (películas delgadas). Para entender los procesos de conducción eléctrica en semiconductores en películas delgadas, especialmente el caso de los óxidos semiconductores transparentes, que es el tema de estudio de esta tesis, es necesario analizar el comportamiento eléctrico de sólidos cristalinos.

En este capítulo se establecerán, en base a los fundamentos básicos de la física del estado sólido, los aspectos teóricos necesarios que nos permitan conocer, las propiedades electrónicas de los semiconductores, y al entender los fenómenos de conducción que se llevan a cabo en sólidos, especialmente en materiales monocristalinos, estaremos en posición de entender los mecanismos de conducción eléctrica en los óxidos semiconductores transparentes y de esta manera, tomarlas como base para explicar el comportamiento eléctrico de las películas delgadas de óxido de Zinc impurificado con Flúor.

II.2 FUNDAMENTOS BÁSICOS:

El término sólido se aplica en forma general a sustancias elásticas rígidas. Los materiales que se pueden considerar como sólidos se clasifican en dos categorías: **cristalinos** y **amorfos**. Los sólidos cristalinos o cristales son aquellos en los que, los átomos o moléculas que lo forman, están enlazados presentando una regularidad geométrica en el espacio; es decir, están dispuestos en el espacio con periodicidad traslacional, colocados a cierta distancia constante llamada distancia interatómica. Los sólidos amorfos son aquellos en los que no se presenta tal periodicidad traslacional.

En general, un sólido cristalino puede estar formado por un sólo cristal, llamándosele **monocristal**; o bien, por un conjunto de pequeñas unidades de cristal, llamándosele **policristal**, cada una con diferente orientación separadas entre sí por "**fronteras de grano**", las que se pueden considerar como regiones definidas de ruptura y redes de dislocaciones muy grandes. En la Fig. II.1 se muestra una fotografía de un policristal de Cu_2O que fue elaborado por oxidación térmica de láminas de Cu en la que se muestra claramente las fronteras de grano en el material^[118].



Fig. II.1 Policristal de Cu_2O en donde se muestra claramente las fronteras de grano ^[114]

Todas las sustancias en la naturaleza pueden ser divididas, a partir de su capacidad de conducir electricidad, en tres grupos: metales, semiconductores y aislantes. Esta clasificación se puede establecer en las sustancias sólidas al analizar la manera en que los electrones se mueven en el material.

Un electrón moviéndose en un cristal se ve afectado por el potencial de todos los átomos del cristal y por consecuencia, las energías permitidas para los electrones dentro del cristal son muy diferentes que las de electrones en un átomo aislado. Para entender las propiedades ópticas y eléctricas de un semiconductor, es necesario considerar la estructura de bandas de energías; es decir la relación entre la energía E y el momento k de un electrón en un semiconductor. Si se considera que al analizar el movimiento de electrones en un cristal en el espacio k , mediante la aproximación de electrones firmemente ligados y mediante la aproximación del electrón libre, se obtienen resultados equivalentes en $k=0$, entonces la representación más simple de bandas de energías en un cristal consiste en una **banda de conducción** tipo parabólica con su mínimo en $k=0$, una **banda de valencia** tipo parabólica con su máximo en $k=0$ y ambas bandas con superficies isoenergéticas esféricas. La distancia energética entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se le llama **banda prohibida** E_g . En la Fig. II.2 se muestran representaciones en el espacio E vs K de un semiconductor de **banda directa** y un diagrama de bandas simplificado. Es claro que la mayoría de los cristales tienen estructuras de banda más complejas, las cuáles, son objeto de estudios teóricos a través de métodos computacionales. No obstante, la fuente principal de información de la estructura de bandas de un cristal es a través del análisis experimental. Es claro que, la estructura de bandas en un sólido esta determinado principalmente por la estructura cristalina del sólido.

En un sólido la banda de valencia es la banda de energía en la que todos los estados electrónicos están ocupados por los electrones de valencia a $T=0$ K; mientras que la banda de conducción, la cual esta separada de la otra por E_g , está completamente vacía. Ya que en equilibrio termodinámico los electrones siempre ocupan los niveles de energía disponibles más bajos, todas las bandas de energía y niveles abajo de la banda de valencia están completamente llenos a una temperatura de 0 K. A temperaturas más altas del cero absoluto, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la

suficiente energía térmica para excitarse y pasar la banda prohibida y radicarse en la banda de conducción en la que se mueven como partículas casi "libres". Estos electrones al abandonar la banda de valencia,

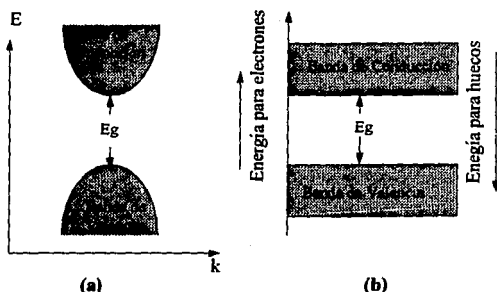


Fig.II.2 Representación simple de la estructura de bandas en un sólido. En (a) bandas parabólicas, y en (b) bandas planas.

dejan enlaces incompletos que se comportan como cargas positivas a las que se les llama huecos. Estos huecos en la banda de valencia y los electrones en la banda de conducción contribuyen a la conductividad del material. De lo anterior solo hay dos tipos de estructuras de banda que son usadas para explicar la conducción eléctrica. Estas se muestran en la Fig.II.3.

La estructura tipo I muestra la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía a 0 K. Sólidos de este tipo no muestran conducción eléctrica a 0 K, ya que todos los electrones están en una banda llena. Los *aislantes* y *semiconductores* tienen esta estructura de bandas. Cuando la temperatura aumenta, cada electrón adquiere energía térmica. En algunas ocasiones la energía térmica de un electrón de valencia excede su valor promedio por una cantidad suficiente para que el electrón sea transferido de la banda de valencia al fondo de la banda de conducción. Esto significa que, por cada electrón que pase a la banda de conducción, en su lugar aparecerá un hueco. Bajo estas condiciones la banda de conducción contendrá, una cantidad pequeña de electrones "libres" (no enlazados a ningún átomo) que pueden producir una corriente eléctrica si se aplica un campo eléctrico externo; de aquí que a esta banda se le llame **banda de conducción**.

En la estructura tipo II, la banda de valencia está parcialmente llena a cualquier temperatura. Esta banda contiene un número grande de electrones de valencia y un número igual de niveles vacíos tal que los electrones de valencia pueden adquirir energía dentro de la banda y transitar a niveles de energía más altos debido a la excitación. No habiendo un campo eléctrico externo, ellos se mueven desordenadamente y su velocidad media es cero. Con un campo eléctrico aplicado ellos adquieren una velocidad suplementaria en la dirección contraria al campo eléctrico y se originará una corriente

eléctrica. Así que la banda de valencia y la de conducción son la misma. Materiales que tienen este tipo de banda son los **conductores**; es decir, los metales.

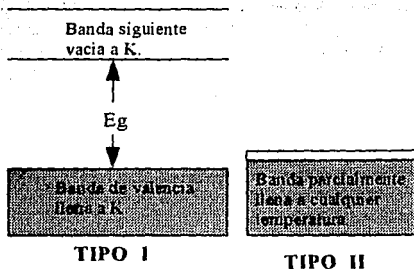


Fig. II.3 Estructuras de banda que se usan generalmente para explicar la conducción eléctrica en sólidos.

Ahora bien, si aplicamos una diferencia de potencial al sólido aparecerá un campo eléctrico definido como el gradiente del potencial. De esta forma, cualquier partícula cargada dentro del campo eléctrico experimentará una fuerza eléctrica y, si los portadores de carga adquieren una velocidad neta debido a este campo, aparecerá una corriente. Por lo tanto, para que la corriente fluya, los portadores de carga deben de adquirir cierta energía en exceso de la que tienen en equilibrio térmico. Esta energía puede ser adquirida si existen niveles de energía desocupados junto a aquellos ocupados por los electrones en su estado de equilibrio. En el caso de una banda llena no existen tales niveles y, por lo tanto, los electrones en una banda llena no pueden generar una corriente. En el caso de una banda vacía, no hay electrones disponibles que experimenten una aceleración debida al campo eléctrico, por lo cual, no aparece alguna corriente eléctrica. Se llama **conductividad eléctrica** a la capacidad que tiene un material de transportar carga eléctrica cuando se le aplica un campo eléctrico externo. Como conclusión tenemos que, cualquier conductividad eléctrica que presente un sólido cristalino se debe al movimiento de electrones dentro de las bandas de energía que están parcialmente llenas. Esto constituye la base de la diferencia entre los **aislantes**, los **conductores metálicos** y los **semiconductores**.

Por lo antes dicho se puede decir que:

- 1.- **Aislante:** En aislantes se tiene que, para una temperatura de 0 K, la banda de valencia esta completamente llena y separada de la banda de conducción por una banda de energías prohibidas de ancho E_g , que es lo suficientemente grande que no permite tener electrones de conducción a temperatura ambiente.
- 2.- **Semiconductor:** Estos materiales son mejores conductores que los aislantes. A temperatura ambiente un número grande de electrones aparecen en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Su conductividad eléctrica es mas grande que la de los aislantes. Se diferencian de éstos debido a que el ancho de banda de energías prohibidas es más pequeño. El valor de E_g para semiconductores puede variar desde unas décimas de electronvolt hasta 3 eV aproximadamente.

Ejemplos típicos son: InSb con $E_g=0.17$ eV; Ge con $E_g = 0.72$ eV; Si con $E_g= 1.1$ eV; GaAs con $E_g= 1.4$ eV; GaAs:Al con un ancho de banda de energías prohibidas variando desde 1.4 a 2.17 eV; CdS con $E_g= 2.2$ eV; SiC con $E_g= 3$ eV ; óxidos metálicos con $E_g>2.5$ eV.

- 3.-Metales: En estos materiales la banda de valencia esta parcialmente llena a cualquier temperatura. Esto puede deberse a que: a) hay una simple banda de valencia y el material tiene un número menor de electrones de valencia comparado con los estados cuánticos de esa banda, de tal forma que esta banda esta parcialmente llena; o bien, b) hay muchos electrones de valencia para llenar una banda pero se traslapa con la banda de conducción dejando la banda compuesta parcialmente llena.

En la Fig II.4 se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para un semiconductor y un metal. Se observa que la conductividad del semiconductor es casi lineal con respecto a $1/T$ y ésta aumenta conforme aumenta la temperatura; pero para el caso del metal, ésta disminuye gradualmente conforme T aumenta. Evidentemente hay una diferencia básica en los dos mecanismos de conducción involucrados.

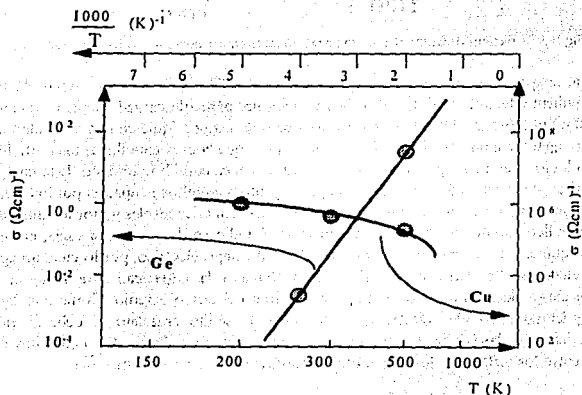


Fig. II.4 Características conductivas con respecto a la temperatura para el Cu y Ge.

II.3 PORTADORES DE CARGA: ELECTRONES Y HUECOS

Considérese un semiconductor puro a temperatura ambiente de banda directa E_g , como es el caso del ZnO. La fig. II.2 muestra un diagrama de bandas muy simplificado para este semiconductor. Si hay n electrones en la banda de conducción estos electrones deben de venir de la banda de valencia, es decir, son aquellos electrones de la banda de valencia que fueron excitados térmicamente y adquirieron una

energía mayor que E_g . Pasaron de la banda de valencia a la de conducción y dejaron igual número de niveles vacíos en la banda de valencia, a los que se les llamó huecos. Debido a que los electrones que están en la banda de valencia pueden adquirir energía, ocupar dichos estados vacíos y adquirir una velocidad neta cuando se aplica un voltaje externo, la corriente neta observable es debida no sólo a los electrones de la banda de conducción, si no que también, a los electrones en la banda de valencia, que se mueven ocupando huecos. La corriente eléctrica debida a los electrones de la banda de conducción es proporcional al número de electrones libres que residen en dicha banda. La corriente producida por los electrones en la banda de valencia es proporcional al número de huecos en la banda de valencia y no así al número de electrones de valencia. Debido a que el número de huecos determina la corriente de los electrones de valencia, se puede decir que esta corriente es generada por los huecos. Estos huecos se comportan como si fueran partículas cargadas positivamente. Así que la corriente eléctrica en la banda de valencia, que lleva la misma dirección que el campo eléctrico aplicado, es considerada como el resultado del movimiento de huecos en una banda que esta parcialmente llena de huecos. Se debe tener presente que el hueco es un artificio que ofrece una explicación física de lo que ocurre. Realmente los electrones son las únicas partículas cargadas que se mueven a través de la red cristalina. Los dos tipos de portadores de carga son los electrones "libres" (que adquirieron energía y rompieron los enlaces de valencia) y los electrones confinados en la banda de valencia que brincan de su estado a un estado vacío contiguo.

Por lo tanto, en semiconductores y aislantes el proceso de conductividad debe de ser descrito en términos de dos partículas, una cargada positivamente (el hueco) y la otra cargada negativamente (el electrón de conducción). En semiconductores puros o aislantes, el número de electrones "libres" es igual al número de huecos, y su concentración depende de la temperatura. A este tipo de semiconductores se les llama intrínsecos o tipo-i.

II.4 POBLACIÓN DE PORTADORES EN LAS BANDAS

Considérese que se tiene un semiconductor intrínseco (cristalino puro) con dZ estados cuánticos en el intervalo de energías desde E hasta $E+dE$. Sea $N(E)$ la densidad de estados en ese intervalo de energía dada como $N(E) = dZ/dE$. Si la probabilidad de que un electrón ocupe el estado con energía E es $f(E, T)$, entonces el número de electrones dn que pueden llenar dZ estados esta dado por

$$dn = f(E, T) dZ = f(E, T) N(E) dE, \quad (II.1)$$

en donde la probabilidad de ocupación de un estado con energía E a la temperatura absoluta T , esta dada por la función de distribución de Fermi-Dirac, siendo ésta

$$f(E) = 1 / (1 + \exp(E - E_f) / kT). \quad (II.2)$$

En la ecuación (II.2) E_f es la energía de Fermi que representa el nivel de energía cuya probabilidad de ocupación para una $T \neq 0$ es igual a 0.5 y k es la constante de Boltzmann. Para encontrar el número total de electrones que tienen energías comprendidas entre los límites E_1 y E_2 se debe de conocer

explícitamente la forma de $N(E)$ y resolver la integral generada por la ecuación (II.1). Para el caso de electrones en la banda de conducción, se debe de integrar desde el fondo E_c hasta el tope de dicha banda. Para el caso de huecos en la banda de valencia, se debe de integrar desde el fondo hasta el tope E_v de dicha banda. Si se considera la parabolicidad de las bandas de energía, es decir E varía de forma cuadrática con k , entonces el número de electrones n por unidad de volumen que aparecerán en la banda de conducción debido a la excitación térmica está dado por^[39,40]

$$n = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2} \exp [-(E_c - E_f)/kT], \quad (II.3)$$

siendo E_c la banda de conducción y m^* la masa efectiva del electrón en la banda de conducción.

La masa efectiva del electrón es la masa que adquiere el electrón al moverse en el cristal y no está relacionada con la masa gravitacional de éste. El valor de m^* depende inversamente de la cantidad d^2E/dk^2 que proporciona la anchura de la banda de energía considerada^[40]. Si la energía es una función parabólica de k , entonces m^* es una constante y el electrón se comporta como una partícula libre con esa masa efectiva.

La cantidad de electrones transferida por excitación térmica a la banda de conducción (dada por la relación II.3) deja, en la banda de valencia, una cantidad igual de huecos cuya concentración p está dada por la expresión^[39,40]

$$p = 2(2\pi m_h^* kT/h^2)^{3/2} \exp [-(E_f - E_v)/kT], \quad (II.4)$$

siendo E_v la banda de valencia y m_h^* la masa efectiva del hueco.

De las ecuaciones (II.3) y (II.4) tenemos que, el nivel de Fermi E_f está dado por la expresión

$$E_f = 1/2 (E_c + E_v) - 3/4 kT \ln (m^* / m_h^*). \quad (II.5)$$

Cuando la masa efectiva del hueco, m_h^* , no difiere mucho de la masa efectiva del electrón, m^* , se observa claramente que el nivel de Fermi cae cerca del centro de la banda de energías prohibidas. Si multiplicamos las ecuaciones (II.3) y (II.4) se obtiene que

$$np = B \exp (-E_g/kT) = n_i^2, \quad (II.6)$$

en donde B es una constante y $E_g = E_c - E_v$ es el ancho de banda de energías prohibidas. De esta última expresión se observa que el producto np en un semiconductor puro sólo depende de la temperatura. En la Fig. II.5(a) se muestra un diagrama de bandas de energía, la densidad de estados y las concentraciones de portadores para el semiconductor intrínseco.

11.5 EFECTO DE IMPUREZAS SOBRE LA CONDUCTIVIDAD EN UN SEMICONDUCTOR.

Para ver el cambio que se tiene en el comportamiento eléctrico en materiales puros al introducir átomos de otras especies, considérese una muestra de silicio puro. El silicio es un elemento que pertenece al grupo IV de la Tabla Periódica, por lo que tiene 4 electrones de valencia para formar el sólido. Es un semiconductor con un $E_g = 1.1$ eV, con una densidad de portadores libres a 300 K de $n_i = 1.5 \times 10^{10}$ por cm^3 (en un metal hay más de 10^{22} electrones libres por cm^3). Ya que la densidad atómica es aproximadamente 10^{22} átomos/ cm^3 , entonces hay 1 portador por cada 10^{12} átomos de silicio. Si sustituimos un átomo de silicio por un elemento de la tabla periódica del grupo V, por ejemplo el fósforo, entonces, como éste tiene 5 electrones de valencia, 4 de ellos son utilizados para formar enlaces covalentes con sus 4 átomos vecinos de silicio, y el electrón sobrante, que no es utilizado para llenar un enlace, está débilmente enlazado al átomo de fósforo, requiriéndose solamente una energía de 0.04 eV para romper el enlace y que se pueda mover por la red; de esta manera, se tiene un electrón adicional para la conducción dejando una impureza de fósforo ionizada positivamente. No se tiene la generación de un hueco.

Por otra parte, si se compara la energía que se requiere para romper el enlace del quinto electrón de valencia del fósforo con la que se requiere para romper un enlace Si-Si (del orden de 1.1 eV), podemos observar que electrones "libres", provistos por impurezas agregadas del grupo V, son producidos a temperaturas menores que la que se requiere para romper los enlaces de silicio. Por lo cual, si agregamos 10^{16} átomos de fósforo en cada cm^3 (que es una pequeña cantidad comparada con la densidad de átomos de silicio, uno por cada millón) y cada átomo de éstos cede un electrón a 300 K, entonces todos los átomos de fósforo estarán ionizados y se tendrán 10^{16} electrones "libres" en la banda de conducción y la concentración de portadores se incrementará por un factor de 10^6 . Esto implica que la conductividad del material se incrementa por el mismo factor. Debido a que en el semiconductor hay más electrones "libres" que huecos, se dice que estos portadores de carga son mayoritarios, al semiconductor se le llama **tipo-n**, al átomo que de esta manera cede electrones a la red cristalina se le conoce como **donador** y al semiconductor se le llama **extrínseco**.

Si N_d es la concentración de átomos donadores, e_d es la energía de los niveles donadores y n_d es el número de electrones por unidad de volumen que ocupan los niveles donadores; es decir, es la concentración de donadores no ionizados, se puede probar que

$$n_d = N_d \left(1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{e_d - E_f}{kT} \right) \right)^{-1} \quad (11.7)$$

y el nivel de Fermi para este semiconductor estará dado por

$$E_f = E_c - kT \ln \left(\frac{N_c}{n_d} \right) \quad (11.8)$$

Considérese ahora que al cristal de silicio puro se le introduce una impureza de algún elemento del grupo III, que se caracteriza por tener tres electrones de valencia; es decir, se substituye un átomo de silicio por un átomo de, por ejemplo, boro. Al tener tres electrones de valencia uno de los enlaces con los cuatro átomos vecinos de silicio no está completo (hay un enlace vacío). Experimentalmente se ha

encontrado que se requiere una energía de 0.045 eV para mover a un electrón de un enlace vecino a la posición del enlace vacío B-Si, creándose un hueco en el enlace Si-Si. Cuando este fenómeno se lleva a cabo, se dice que el átomo de boro ha sido ionizado. En este caso la presencia de la impureza produce huecos en la banda de valencia del semiconductor, cuya concentración depende de aquella de las impurezas. Ya que habrá más huecos que electrones "libres", al semiconductor se le llama **TIPO P** y a la impureza introducida se le da el nombre de **aceptor**, ya que aceptan electrones de valencia de los enlaces Si-Si creando un aumento en la concentración de huecos.

Si N_a es la concentración de impurezas aceptoras, e_a es la energía de los niveles aceptores y p_a la concentración de huecos asociada con los átomos aceptores (o sea, la densidad de los sitios aceptores no ionizados), se puede probar que ^[39,40]

$$p_a = N_a (1 + 1/2 \exp (E_r - e_a) / kT)^{-1}, \quad (II.9)$$

con un nivel de Fermi dado por

$$E_r = E_v - kT \ln (N_v / p_a). \quad (II.10)$$

Una representación de bandas de energía con la posición del nivel de Fermi y la concentración de portadores se muestra en la Fig. II.5 para semiconductores intrínsecos, tipo-n y tipo-p.

Se verá ahora el efecto de las impurezas agregadas a un cristal puro desde el punto de vista de la estructura de bandas. Antes de introducir la impureza el potencial cristalino se muestra uniforme y periódico. La presencia de un átomo extraño en la red cristalina destruye la regularidad del potencial en el cristal, creando una función potencial diferente en la vecindad de la impureza, por lo que se tiene una diferente solución a la ecuación de Schrödinger y un espectro de energías diferente para un electrón en el cristal. Si la densidad de átomos de impureza agregada no es grande comparada con la densidad atómica del cristal, la presencia de estas impurezas introducen niveles de energía discretos en la banda de energías prohibidas y la densidad de estados en un nivel debe ser igual a la densidad de impurezas adicionadas. Estos niveles se muestran en la Fig. II.5(b) y (c).

Una manera de encontrar las energías de ionización de una impureza agregada a un semiconductor puro es analizar el comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura. En la Fig. II.6 se muestra cualitativamente la dependencia de la conductividad con la temperatura para un semiconductor que tiene un número moderado de impurezas. Debido a que las energías involucradas son pequeñas, la ionización toma lugar a temperaturas bajas; usualmente las impurezas se ionizan completamente cerca de los 200 K. En la sección A de la figura, la pendiente de la curva $\ln \sigma$ vs $1/T$ está relacionada con la energía de ionización o **energía de activación** de la impureza. En la sección B no hay un aumento en σ debido a que el proceso de conducción se debe a electrones cedidos por la impureza, además, la temperatura no es lo suficientemente grande como para que se generen térmicamente pares de portadores, por lo que σ es casi constante.

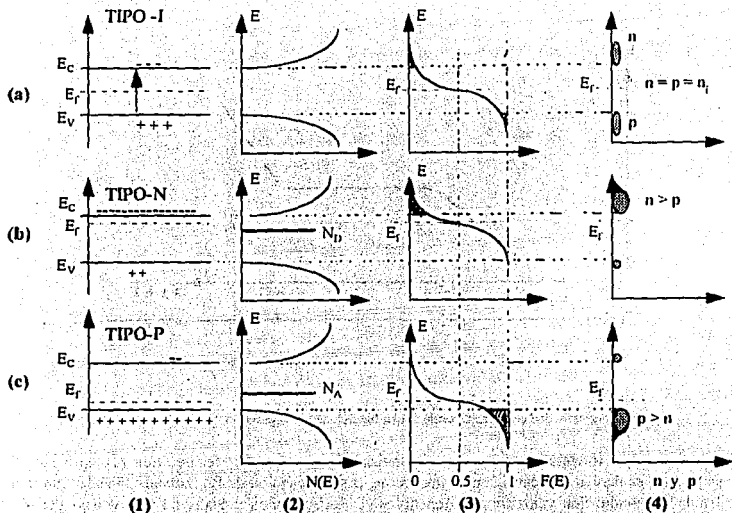


Fig. II.5 Diagrama de bandas de energía para un semiconductor. En (a) un semiconductor intrínseco, en (b) con impurezas donadoras, y en (c) con impurezas aceptoras. En (1) se muestran los diagramas de banda simplificados, en (2) la función de densidad de estados, en (3) el nivel de Fermi y en (4) la población de electrones y huecos.

En la sección C de la curva, la temperatura es tal que se tienen muchos pares de portadores generados térmicamente que dominan el proceso de conducción eléctrica y el semiconductor se comporta como un semiconductor intrínseco. La pendiente de la curva en esta sección está relacionada con el ancho de banda de energías prohibidas E_g .

En un semiconductor con impurezas y en equilibrio, debe de haber un hueco térmico o un ion donador cargado positivamente por cada electrón libre, y un electrón térmico o un ion aceptor cargado negativamente por cada hueco libre; de donde, todo el cristal debe ser eléctricamente neutro. Esta condición de neutralidad eléctrica se puede expresar igualando a cero la suma algebraica de todas las cargas positivas y negativas, de donde, si la concentración de donadores ionizados es $N_d - n_d$, y la de los aceptores ionizados es $N_a - p_a$, entonces^[39,40]

$$p - n + N_d - n_d - N_a + p_a = 0. \quad (II.11)$$

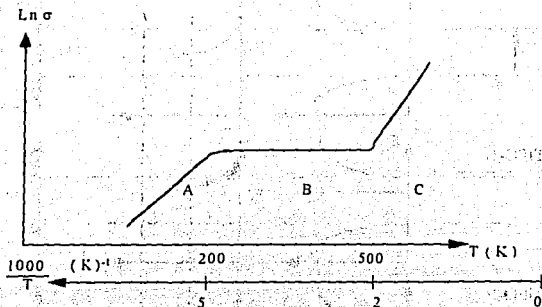


Fig. II.6 Conductividad en un semiconductor en función de la temperatura.

Si se supone que todas las impurezas están ionizadas para cualquier temperatura (excepto las más bajas) y para cualquier concentración de impurezas, la aproximación de Boltzmann es válida tanto para la banda de conducción y los niveles donadores (E_f está a varias unidades kT por debajo del nivel donador), así como para la banda de valencia y los niveles aceptores, se tendrá que: p_n y n_d tienden a cero; por lo que

$$p - n + N_d - N_a = 0. \quad (II.12)$$

A partir de esta igualdad se puede obtener el nivel de Fermi de un semiconductor con impurezas aceptoras y donadoras. Este nivel está dado por la relación

$$E_f = E_i + kT \sinh^{-1} \left[\frac{(N_d - N_a)}{2 n_i} \right], \quad (II.13)$$

dónde E_f representa al nivel de Fermi para el semiconductor intrínseco. La expresión anterior nos proporciona el nivel de Fermi de un semiconductor con impurezas dentro del rango en que se satisface la aproximación de Boltzmann. Ya que la función hiperbólica inversa satisface la relación siguiente: $\sinh^{-1} x > 0$ para $x > 0$; y $\sinh^{-1} x < 0$ para $x < 0$, entonces $E_f > E_i$ para semiconductores tipo-n; y para el caso de los semiconductores tipo-p se tiene $E_f < E_i$. En la Fig. II.5 se muestra el diagrama de bandas en donde se ha representado a el nivel de Fermi en ambos casos.

De la Ec. II.13 se observa que si las impurezas están compensadas, el semiconductor es intrínseco. Si la densidad neta de impurezas es mucho mayor que n_i , el número de portadores excitados térmicamente será pequeño comparado con el total; en este caso, el argumento de la función hiperbólica inversa es muy grande. Ya que para x muy grandes $\operatorname{senh}^{-1} x \approx \pm \ln |2x|$, entonces

$$E_F = E_i \pm kT \ln \left(N_d - N_a \right) / n_i, \quad (\text{II.14})$$

en donde el signo positivo se usa para el material tipo-n ($N_d > N_a$) y el signo negativo para el material tipo-p ($N_a < N_d$). Bajo estas condiciones se dice que el material es un semiconductor extrínseco.

Por otra parte, si la concentración de impurezas es comparable con la concentración atómica del cristal, entonces es de esperarse que el material así formado tenga un comportamiento eléctrico distinto al antes dicho. Para el caso de un material tipo-p, conforme aumenta la concentración de átomos aceptores, la interacción entre los átomos aceptores se hace más apreciable, por eso, los niveles de energía debidos a las impurezas forman bandas delgadas dentro de E_g . Conforme la densidad de impurezas aumentan, estas bandas aumentan su ancho hasta tocar la banda de valencia, moviendo entonces el límite superior de la banda de valencia original. Esto trae como consecuencia que la diferencia $E_F - E_V$ tienda a cero para cuando N_a tienda al valor de la concentración atómica, y como consecuencia el ancho de banda de energías prohibidas se reduce. Lo mismo sucede para el caso de un semiconductor tipo-n cuando la concentración de impurezas donadoras es comparable con la concentración atómica del cristal. Bajo estas condiciones dichos semiconductores se comportan como metales y por esta razón son llamados semiconductores degenerados. En este tipo de semiconductores la energía de Fermi se sitúa dentro de la banda de conducción, para el semiconductor tipo-n, a una distancia del orden de (o mayor que) $5kT$ medida desde el fondo, y se tiene que la concentración electrónica es independiente de la temperatura y esta dada por la relación^[40]

$$n = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \left(2 m_{e,e} / h^2 \right) (E_F - E_c), \quad (\text{II.15})$$

en donde $m_{e,e}$ es la masa efectiva del electrón.

II.6 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN SEMICONDUCTORES

Para que la conducción eléctrica tenga lugar en cualquier material, éste debe de contener cargas eléctricas que sean libres de moverse cuando un campo eléctrico externo E es aplicado. Experimentalmente se obtiene que la velocidad de deriva v con la cual se mueven los portadores de carga debido al campo eléctrico externo E , es proporcional a éste. A la constante de proporcionalidad se le llama movilidad del portador y se le representa por μ . Por lo cual, si v es la velocidad promedio de deriva del portador de carga y E es el campo eléctrico aplicado, entonces^[40]

$$v = \mu E. \quad (\text{II.16})$$

En el sistema de unidades MKS, las dimensiones de la movilidad son las de velocidad divididas por las de campo eléctrico, es decir, $m^2/v.s$.

Ahora bien, el número de portadores de carga así como su movilidad, afectarán la magnitud de la corriente eléctrica cuando un campo E es aplicado. Si hay n portadores de carga en una unidad de volumen y si q es la carga eléctrica de cada portador, entonces la densidad de corriente eléctrica J que atraviesa una sección transversal de área A , estará dada por el producto de la densidad de carga nq que fluye en la unidad de volumen en un tiempo dado con la velocidad de deriva, v , de los portadores, de donde, si se considera la ecuación (II.16), se tendrá

$$J = \sigma E, \quad (II.17)$$

en donde σ recibe el nombre de conductividad eléctrica del material y está dada por la relación

$$\sigma = q n \mu. \quad (II.18)$$

Por otra parte, si en el material existen los dos tipos de portadores de carga: electrones con carga eléctrica $-q$ con una concentración n en la unidad de volumen, y huecos con carga eléctrica $+q$ con una concentración p en la unidad de volumen; entonces, la densidad de corriente J que circula por el material cuando se aplica un campo eléctrico externo E , estará dada por las componentes debido a la conductividad de los electrones, $\sigma_n = -q n \mu$, que se mueven en dirección contraria al campo, y a la conductividad de los huecos, $\sigma_p = q p \mu_p$, que se mueven en la misma dirección del campo. Por lo tanto.

$$J = q (p \mu_p + n \mu_n) E, \quad (II.19)$$

siendo μ_p y μ_n las movilidades del hueco y electrón, respectivamente. De esta manera la conductividad del material σ será

$$\sigma = q (p \mu_p + n \mu_n). \quad (II.20)$$

Para el caso de un material intrínseco, donde $n = p = n_i$, tenemos que la conductividad estará dada por

$$\sigma_i = q n_i (\mu_p + \mu_n) \quad (II.21)$$

Si el material es un semiconductor tipo-n (o tipo-p) la conductividad estará dada por la relación (II.18) siendo μ la movilidad del portador considerado.

II.7 EFECTO HALL

De la relación (II.18) notamos que la medición de la conductividad permite calcular el producto de la concentración de portadores de carga por su movilidad, pero, es imposible calcular ambos parámetros por separado con una simple medida de resistencia. Para poder determinar el valor de la movilidad en

un semiconductor es necesario conocer n . Esto se puede realizar usando un fenómeno físico basado en la interacción de una partícula cargada, que se mueve con cierta velocidad v , con un campo magnético de inducción B . Esta interacción está dada por la Ley de Lorentz que nos dice que, si una partícula cargada se mueve, por ejemplo en la dirección X de un sistema cartesiano, y se aplica un campo magnético de inducción B en dirección del eje Y , entonces la partícula experimentará una fuerza en la dirección del eje Z cuya magnitud está dada por el producto de la carga de la partícula, su velocidad y por el campo magnético. Ahora bien, considérese un material semiconductor homogéneo de forma rectangular, con espesor d , ancho w y largo L , al que se le aplica una diferencia de potencial V en los extremos (ver Fig. II.7), es decir, se aplica un campo eléctrico externo E , entonces, habrá una corriente, I , que circula en la misma dirección del campo eléctrico aplicado, lo que resulta en una densidad de corriente con magnitud dada por $J = I/dw$.

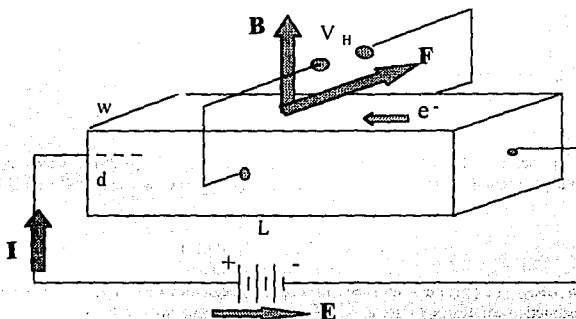


Fig. II.7 Modelo para medir efecto Hall

Si se satisface la Ley de Ohm entre el semiconductor y los contactos eléctricos, entonces $I = V/R$ siendo R la resistencia eléctrica del material. En el sistema MKS, la corriente eléctrica se mide en amperes (amp); el voltaje se mide en volts (v); y la resistencia eléctrica en ohms (Ω). La resistencia eléctrica es una medida macroscópica que depende de las dimensiones del semiconductor y de la resistividad, ρ , de éste. La resistividad de un material se define como el recíproco de la conductividad; es decir,

$$\rho = 1/\sigma, \quad (II.22a)$$

y la relación entre R y ρ esta dada por

$$R = \rho L/wd, \quad (II.22b)$$

siendo ($\Omega \cdot \text{cm}$) las unidades para ρ .

Si se aplica un campo magnético de inducción B aparecerá una fuerza F que actuará sobre los portadores de carga del material. La dirección de F dependerá del tipo de la carga del portador y del

producto vectorial de la velocidad v y el campo magnético B . La magnitud de F esta dada por

$$F = q v B = q \mu V B / L \quad (II.23)$$

Si la velocidad de los portadores de carga es perpendicular al campo magnético, entonces éstos se desviarán en la dirección del vector, $v \times B$, moviéndose y acumulándose, originando una separación espacial de cargas que crea un campo eléctrico E_h que aumenta hasta que equilibre la fuerza de Lorentz. Esto hace que aparezca una diferencia de potencial V_h que comúnmente recibe el nombre de voltaje Hall. En estado estacionario estas fuerzas son de magnitud igual y, para un semiconductor extrínseco se tiene

$$q E_h = q v B$$

Si w es el ancho del semiconductor, entonces $E_h = V_h / w$ que al sustituirlo en la ecuación anterior da

$$V_h = v B w = (1/q n) J B w = R_h J B w, \quad (II.24)$$

en donde el factor R_h está dado por

$$R_h = 1/q n, \quad (II.25)$$

el cual, se le conoce con el nombre de coeficiente Hall. La ecuación (II.25) es válida cuando en el material sólo hay un tipo de portadores de carga (electrones). De la ecuación (II.24) y de la Fig. II.7 se tiene que

$$R_h = V_h / (J B w) = V_h d / B I \quad (II.26)$$

En el sistema MKS, el espesor d se mide en m, la corriente eléctrica I en amper, el voltaje V_h en volts, el campo magnético en teslas (1 tesla = 10^4 gauss = 1 weber/m²) y las unidades para R_h son m²/coulomb. Si se mide B en gauss y d en cm, entonces para que la ecuación (II.26) sea dimensionalmente correcta, se debe de considerar el factor 10^8 , de aquí que

$$R_h = 10^8 V_h d / B I \quad (II.27)$$

De esta manera, si se conoce el coeficiente Hall en un semiconductor podemos saber, haciendo uso de su signo, el tipo de portador mayoritario, y con la relación (II.25), la concentración de portadores.

Por otra parte, medidas de resistividad eléctrica permiten conocer, con el uso de la ecuación (II.18) y el valor de n obtenido por la ecuación (II.25), la movilidad de los portadores mayoritarios en el semiconductor, la que estará dada por

$$\mu = \sigma |R_h| = (V_h / V)(L/w) B^{-1} \quad (II.28)$$

En el análisis realizado anteriormente no se tomó en cuenta la distribución de los portadores de carga según las velocidades. Esto se analizará en la siguiente sección.

II.8 MOVILIDAD EN CRISTALES

La movilidad de los portadores se ve afectada por los mecanismos de dispersión, que son dominantes en ciertos rangos de temperatura. Estas dispersiones pueden ser debidas a: (i) átomos de impurezas ionizados, (ii) vibraciones térmicas de la red o fonones, (iii) átomos de impurezas no ionizados, (iv) defectos puntuales y vacancias, (v) dislocaciones, (vi) fronteras de grano, planos deslizados y superficie del cristal, (vii) portadores de carga; etc. A continuación se considerarán las más importantes:

II.8.1 Dispersión por átomos e impurezas en monocristales.

Es claro que la movilidad de los portadores indica la facilidad con la cual un portador se mueve en el material, ya que según la ecuación (II.16), para un campo eléctrico dado, a mayor velocidad de deriva v mayor será la movilidad. La magnitud de v está determinada por la naturaleza de los procesos de dispersión que el portador experimenta con el cristal. Hay dos procesos de particular importancia que se deben notar: (1) dispersiones entre portadores y átomos de la red y (2) dispersiones de los portadores con los átomos de impurezas ionizadas. Si el material es un policristal, existe un tercer proceso importante que es el que se lleva a cabo en las fronteras de grano del policristal, las que actúan como barreras de potencial.

El efecto de una dispersión sobre un portador es el de desviar y frenar su movimiento de deriva. Ya que un cristal es un arreglo de átomos en una estructura periódica, la energía potencial de un electrón en el tiene la misma periodicidad. Esta periodicidad, da a la energía una estructura de bandas que especifica un conjunto de funciones de onda que pueden existir sin atenuación dentro del cristal (las que se pueden propagar por el cristal sin atenuación). Así, en un cristal ideal tendremos cero resistencia eléctrica para aquellos electrones con energías permitidas. Cualquier desviación de la periodicidad del cristal generará una dispersión para los portadores de carga y ya no se tendrá una resistencia cero. El factor más importante en la dispersión en un cristal es la temperatura. Ya que los átomos de la red vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio, con una amplitud que depende de la temperatura, entonces dichas vibraciones hacen que el tamaño del átomo sea su volumen más la envolvente vibracional. Esta vibración térmica degrada la estructura periódica del cristal, haciendo que el movimiento de los portadores sea más perturbado. Dado que el tamaño del "átomo" vibracional y la velocidad del electrón aumentan conforme aumenta la temperatura, la frecuencia con que se llevan a cabo las dispersiones aumentará. De esta manera la dispersión debida a la vibración de los átomos de la red es una función creciente de la temperatura, generando con esto una disminución en la movilidad, la que resulta ser proporcional a $T^{-3/2}$ [30,40].

La presencia de impurezas en la red cristalina también perturba la periodicidad del potencial cristalino, con una consecuente reducción en la movilidad. Las impurezas pueden estar ionizadas o pueden ser neutras, pero en ambos casos, introducen dispersión. Esta aumenta conforme la densidad de impurezas aumenta. Para el caso en que las impurezas están ionizadas, la interacción entre el portador de carga y éstas es del tipo Coulómbico entre dos partículas cargadas. Dado que: (a) la fuerza Coulómbica que siente el portador, debido a la impureza ionizada, depende de su distancia al centro dispersor; y (b) la velocidad del portador aumenta conforme aumenta la temperatura, reduciendo el tiempo de

interacción, entonces, la dispersión disminuye y se encuentra que la movilidad del portador es una función creciente con la temperatura, variando aproximadamente como $T^{-3/2}$ [39,40]. Cuando se establecen las condiciones para medir el efecto Hall en un semiconductor homogéneo no se toma en cuenta la distribución estadística de los portadores de carga según las velocidades; por lo que si se considera el mecanismo de dispersión de los portadores de carga, entonces la expresión para el coeficiente Hall se escribe de la forma^[44]

$$R_H = r (1/q n) \quad (II.29)$$

Para semiconductores atómicos, al dispersarse los portadores de carga por oscilaciones térmicas de la red cristalina, el factor de proporcionalidad r está dado por^[44]

$$r = (3/8)\pi,$$

en el caso de dispersión por impurezas iónicas el valor de r es

$$r = 1.93,$$

y para la dispersión por impurezas neutras

$$r = 1.$$

II.8.2 Movilidad en materiales policristalinos.

Un sólido policristalino es el que está formado por un gran número de pequeños cristales orientados al azar. Entre cada pareja de cristales vecinos existe una superficie, que es un defecto bidimensional denominada frontera de grano. Los cristallitos que forman el sólido por lo general muestran propiedades físicas que pueden explicarse con la teoría desarrollada para monocristales; pero, al constituir éstos al sólido, lo hacen formando fronteras de grano de una manera desordenada y creando defectos estructurales con densidades muy grandes. Esto trae como consecuencia que el comportamiento eléctrico de materiales en películas delgadas policristalinas no pueda predecirse directamente por las propiedades conocidas y entendidas del correspondiente monocristal. Las características eléctricas de estas películas policristalinas dependen fuertemente de las superficies de enlace entre los cristallitos que la forman, especialmente en las superficies internas y en las fronteras de grano; por esto es necesario distinguir entre la movilidad microscópica y densidad de portadores dentro de cada grano, contra de la movilidad efectiva macroscópica y densidad promedio de los portadores para la película como un total.

Las fronteras de grano intervienen de una manera importante en las propiedades electrónicas del material. Contienen generalmente una cantidad importante de estados de interfaz, que pueden actuar como trampas de portadores de carga libres, difundidos hacia el interior de los granos. Estos estados de interfaz pueden ser intrínsecos (átomos en posición intersticial, vacancias) o extrínsecos (adsorción de un gas en las fronteras de grano). La densidad de trampas N_t son importante ya que

determina la cantidad máxima de electrones que pueden ser atrapados. De la misma manera, el nivel de energía introducido debido a la presencia de trampas. Et determina la energía de activación que hay que proporcionarle al electrón atrapado para que sea liberado. Las cargas atrapadas en la interfaz dan origen a una curvatura de bandas hacia el interior del grano y al nacimiento de una barrera de potencial. Así, si N_t es suficientemente grande o si el nivel de impurificación hacia el interior del cristal es débil, la zona de depleción en la vecindad de las fronteras de grano, se extiende hacia el interior de los granos, resultando en un material con una alta resistividad y una energía de activación térmica muy grande.

La altura de la barrera de potencial ϕ_B formada en las fronteras de grano, depende de la densidad de trampas N_t , de la densidad de portadores n en el grano y del tamaño de grano. Debido a que el número de portadores atrapados aumenta con el número de portadores que hay en el grano, entonces la altura de la barrera crecerá linealmente hasta alcanzar un máximo hasta que todas las trampas estén ocupadas; por lo que $\phi_B = q^2 n l^2 / 8 \epsilon$ ^[41-42]. Para niveles de impurificación superiores, la altura de la barrera debe de decrecer desde ese punto hacia la zona de depleción, por lo que $\phi_B = q^2 N_t^2 / 8 \epsilon n$ ^[41-42]. Este comportamiento esta esquematizado en la Fig. 11.8

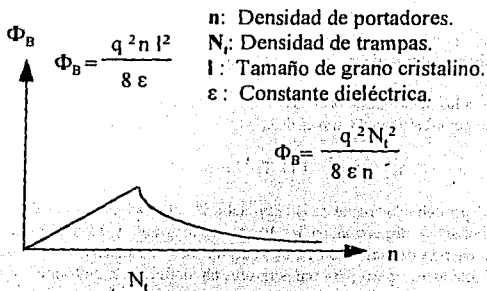


Fig. 11.8 Variación de la altura de la barrera en función del nivel de impurificación.

En un semiconductor policristalino la movilidad de los portadores es térmicamente activada y esta regida por la relación

$$\mu = \mu' \exp(-\phi_B / kT), \quad (11.30)$$

siendo ϕ_B la altura de la barrera que tienen que vencer los portadores para pasar de un grano a otro, k la constante de Boltzmann y T a temperatura absoluta. La cantidad μ' depende de la concentración de portadores libres y de la temperatura. El mecanismo que controla la transferencia de portadores a

través de la barrera de potencial depende del nivel de impurificación (n ó p) y/o de la temperatura del semiconductor. Para los semiconductores muy contaminados o a baja temperatura el mecanismo que controla la transferencia es la emisión a efecto de campo, mientras que, para semiconductores con bajo impurificación o a altas temperaturas, es la emisión termoiónica⁴¹.

Cuando el mecanismo de transferencia de portadores a través de la barrera es la emisión termoiónica tenemos que⁴²

$$\mu^* = \mu_0 T^{-1/2} \quad (II.31)$$

donde la cantidad μ_0 está dada por la relación

$$\mu_0 = q / (8\pi m^* k)^{1/2},$$

siendo l el camino libre medio del portador, m^* la masa efectiva de éste y k la constante de Boltzmann. Substituyendo la expresión anterior en la ecuación (II.30) se tiene

$$\mu = \mu_0 T^{-1/2} \exp (- \phi_B / kT). \quad (II.32)$$

La ecuación anterior proporciona la movilidad de los portadores de carga que se mueven en un policristal cuando se tiene al material a alta temperatura o con bajo nivel de impurezas.

En lo que se refiere a los semiconductores muy impurificados, el modelo que se usa para explicar los procesos de emisión por efecto túnel a través de la barrera, es el siguiente⁴³

$$\mu = \mu_0 (1 + f) f_1 T^{-1/2} \exp (- F_A / kT), \quad (II.33)$$

donde f y f_1 , que dependen débilmente de la temperatura, son funciones de los diferentes coeficientes de reflexión, transmisión y dispersión en las fronteras de grano y F_A representa una energía de activación⁴³. La energía de activación F_A es generalmente una función de la temperatura y de la concentración de portadores, pero para temperaturas alrededor de la ambiente, se puede considerar como constante. Si la concentración de portadores es comparable con la concentración atómica (mayor de 10^{20} cm^{-3}), es decir, para un semiconductor policristalino degenerado, F_A tiende a cero y la movilidad se aproxima a una expresión de la forma

$$\mu = \mu_0 (1 + f) f_1 T^{-1/2}. \quad (II.34)$$

Esta ecuación indica que, en el caso de un semiconductor policristalino degenerado, la movilidad de los portadores de carga no depende de las fronteras de grano.

Hemos visto que las barreras de potencial asociadas con las fronteras de grano dominan, sobre la movilidad de los portadores en una película y por consecuencia, deben de afectar la resistividad del

material. En este caso, la conductividad no depende linealmente de la densidad de portadores; pero en el caso de semiconductores muy impurificados, la influencia de la densidad de portadores sobre σ es más dominante que el efecto de la altura de la barrera. Para el caso de granos fibrosos cuyo crecimiento sea perpendicular a la superficie de la película, el transporte de portadores en capas policristalinas puede ser separado en dos componentes: una planar y la otra transversal. La resistividad planar es fuertemente afectada por las fronteras de grano, mientras que la transversal, es poco afectada¹⁴⁵. Por otra parte, las fronteras de los granos interiores son regiones desordenadas que pueden ser asociadas con una reducción del ancho de la banda de energías prohibidas, lo que favorece la conductividad en dos dimensiones paralela a la superficie de frontera.

II.9 EFECTO DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

La movilidad de los portadores de carga en una película delgada policristalina se ve disminuida por la dispersión que experimentarán en la superficie, si es que el espesor de la película semiconductor, o el tamaño de los cristallitos, es comparable con el recorrido libre medio l del portador. Para encontrar una relación que permita observar este efecto con más claridad, supóngase que los bordes de las bandas de energía son planas hasta la superficie de la película y que la densidad de portadores, n , es uniforme en toda la película delgada e igual al valor que adquiere en el "volumen", n_v . Si τ_v es el tiempo que usa un portador de carga en recorrer la distancia l (el tiempo antes de experimentar una dispersión llamado tiempo de relajación), entonces el efecto de una dispersión superficial de los portadores puede ser incorporado en la forma de un tiempo promedio de colisión τ_s . La dispersión en el "volumen" se caracteriza por el tiempo de relajación τ_v (usualmente del orden de 10^{-12} s.). Si las dispersiones en el "volumen" y en la superficie son aditivos, entonces el tiempo de relajación total, τ_T , está dado aproximadamente¹²³ por

$$1/\tau_T = 1/\tau_s + 1/\tau_v,$$

donde τ_T puede ser estimado como

$$\tau_T = d/v_s = (d/l)\tau_v,$$

siendo d la distancia media de un portador desde la superficie (espesor de la muestra), v_s es la velocidad promedio. De esta manera, la movilidad en la película, μ_T , está dada en términos de la movilidad en el "volumen", μ_v , mediante la relación

$$\mu_T = \mu_v / (1 + l/d) \approx \mu_v (1 - l/d) \quad (II.35).$$

Por lo tanto, la movilidad promedio decrece conforme el espesor de la película decrece y se aproxima a su valor de volumen cuando $l/d \ll 1$.

II.10 CONCLUSIONES

Con los conceptos vertidos se está en posición de comprender los mecanismos de conducción en los óxidos semiconductores transparentes. En el presente caso se tienen películas delgadas de ZnO impurificadas con flúor. Es un material policristalino cuyo comportamiento eléctrico es controlable a partir de los parámetros de depósito. El análisis de la conductividad eléctrica y de Efecto Hall permitirá establecer el tipo de semiconductor elaborado y sus futuras aplicaciones.

**PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ÓXIDOS SEMICONDUCTORES
TRANSPARENTES****III.1 INTRODUCCIÓN**

El fenómeno simultáneo de alta transparencia óptica en el visible ($T > 80\%$) y alta conductividad eléctrica ($\sigma > 1000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), para un material en película delgada, pareciera una contradicción aparente debido a que el estímulo electromagnético que absorbe el material se disipa internamente "calentando" a los portadores de carga, implicando con esto una disminución en la transmisión óptica. Además, hay otras fuentes de pérdidas de luz que dependen intrínsecamente del material, su estructura y su morfología superficial. La consecuencia práctica de esto es que se tiene, para cada material en película delgada, un compromiso entre conductividad eléctrica y transmisión de luz. Entre otros factores que afectan las propiedades físicas de los óxidos semiconductores en película delgada están la microestructura, desviaciones desde la estequiometría, impurificación con átomos extraños, su homogeneidad y su espesor. En general lo anterior está estrechamente ligado a los métodos de elaboración empleados.

En este capítulo se analizará las propiedades estructurales y optoelectrónicas de los óxidos semiconductores transparentes, tomando como base los fundamentos básicos descritos en el capítulo II

III.2 MICROESTRUCTURA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Las propiedades de transporte en una película delgada semiconductoras están dominadas por su microestructura, y a su vez, ésta depende fuertemente del proceso de elaboración y de los parámetros inherentes al mismo. Por esta razón, es importante conocer primero la forma en que crece un material en película delgada, lo que determina la microestructura en función del proceso de elaboración empleado. Después, estudiar la influencia que tiene la microestructura sobre las propiedades eléctricas de las películas delgadas.

Para crecer una película delgada sobre un sustrato lo primero que se debe de hacer es crear, mediante procesos físicos o químicos, en forma de átomos/moléculas/iones/grupos, las especies necesarias para tal fin. Para el caso de especies en su fase de vapor, éstas llegan a la superficie de un sustrato en donde pierden su energía cinética y son adsorbidas sobre la superficie. El movimiento superficial de estas especies depende de algunos parámetros, en particular, de la energía de la especie en su fase de vapor, de la tasa de arribo, de las energías de activación para los procesos de absorción y adsorción, la topografía y naturaleza del sustrato, y por último, de la temperatura del sustrato.

El crecimiento de una película delgada puede llevarse a cabo mediante uno de los tres modos siguientes: (a) crecimiento capa por capa, lo que puede ocurrir si las especies adsorbidas tienen movilidad pequeña, o bien, bajo condiciones extremas de muy baja saturación usando sustratos monocristalinos y al alto vacío, (b) crecimiento capa por capa que después se transforma en una semilla tridimensional; y (c) crecimiento tridimensional partiendo de un núcleo discreto. Este último

modo es el que más se observa en películas delgadas con crecimiento preferencial, y se lleva a cabo en aquellos casos cuando los centros de nucleación son pequeños y las especies adsorbidas tienen movilidad grande. Para fines prácticos es suficiente decir que el crecimiento toma lugar a partir de puntos de nucleación tanto en la dirección lateral (paralela al plano del sustrato) como perpendicular a la película. El número de granos y tamaño de grano están determinados principalmente por la densidad de los centros de nucleación y los procesos de sinterizado y recristalización. El crecimiento en la dirección perpendicular se lleva a cabo en una forma columnar.

Para el caso en que las especies de partida se den en forma de vapor, la primera etapa del crecimiento de una película delgada está constituida por la formación de núcleos y su condensación sobre la superficie del sustrato. Se forman islas en donde el crecimiento es tridimensional. Estas islas se desarrollan hasta que se unen con sus vecinos. El crecimiento posterior de la película depende del punto de fusión del material y de la temperatura del depósito. Los materiales con punto de fusión muy elevado, tal como el Cr, Si, Ge, o combinaciones de materiales que tienen altas energías de formación, forman películas delgadas con crecimiento columnar. Un punto de fusión bajo, evita el crecimiento columnar durante el tiempo de depósito, debido a una autodifusión de la superficie superior correspondiendo a una relajación estructural importante. El crecimiento se hace entonces en forma de nódulos. Sobre los granos que crecen hay una formación de semillas, que se desarrollan dando lugar a nuevos granos en los que la orientación es diferente, por lo cual, hay apilamientos de éstos con diferentes orientaciones. En la Fig III. 1 se muestra una representación idealizada de las primeras etapas del crecimiento de una película delgada.

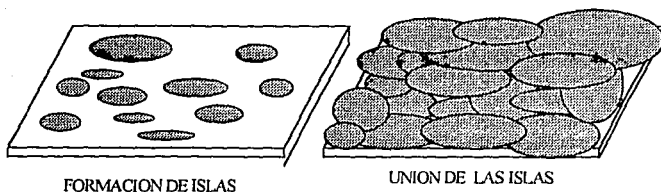


Fig. III. 1 Crecimiento inicial de una película delgada a partir de la fase de vapor.

La temperatura del sustrato tiene un efecto muy importante en el modo de crecimiento porque determina las movilidades superficiales de los átomos y moléculas adsorbidas influenciando la adherencia de éstos. El aumento de la temperatura de la superficie provoca el aumento de la transferencia de masa dando lugar a la formación de cristales más grandes. Por este hecho, las películas más densas con microestructura columnar pronunciada se obtienen a temperaturas de sustrato elevadas.

La ausencia de un crecimiento preferencial con granos desunidos produce una gran concentración de defectos cristalinos. La interfaz de las columnas o de los granos es muy desordenada y esta sujeta a fuertes constricciones. Estas regiones son realmente zonas de impurezas absorbidas. De esta descripción se tiene claramente que, la policristalinidad de las películas delgadas se debe a un arreglo estructural muy complejo de pequeños cristales con orientaciones espaciales diferentes, separados por superficies que definen las fronteras de grano. Las superficies internas de los granos cristalinos, que son las que definen las fronteras de grano, son regiones desordenadas que pueden causar una reducción del ancho de banda de energías prohibidas, y que, favorecen la conductividad en dos dimensiones paralela a dicha superficie. Por esto, se deben tener propiedades electrónicas anisotrópicas en las fronteras de grano de las películas delgadas policristalinas¹⁴⁵. La existencia de estas fronteras de grano es lo que representa la diferencia esencial entre un monocristal y un policristal. Estas fronteras son generalmente regiones con una alta densidad de defectos e impurezas, segregadas por los granos durante su crecimiento y que crean una alta densidad de trampas.

Las películas delgadas elaboradas por rocío pirolítico son, invariablemente, policristalinas con un tamaño de grano pequeño. Su microestructura depende de los parámetros de elaboración, los cuáles, determinan la movilidad de las gotas rociadas, la formación de cúmulos tipo disco y el subsecuente sinterizado y recristalinación, involucrando, el traslape de los discos. Como resultado del modo de crecimiento, las películas elaboradas por éste proceso son mecánicamente duras, fuertemente adheridas al sustrato, libres de hoyos y estables hasta la temperatura de elaboración. En general, tratamientos térmicos post-depósito bajo atmósfera controlada, afectan el comportamiento eléctrico más no la microestructura. A temperaturas mayores que las de elaboración o en ambientes reactivos, se afecta el tamaño de grano debido a la recristalización y se puede producir orientación preferencial¹²⁴.

III.3 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA

Los mecanismos de conducción de los óxidos semiconductores son completamente diferentes al de los metales en película delgada. Independientemente de la técnica de elaboración, los óxidos semiconductores crecen en forma continua desde el comienzo del depósito sin formar islas, debido probablemente, al amarre químico en la interfaz película-sustrato. Por otra parte, en diversos estudios relacionados con los óxidos semiconductores se ha demostrado que las propiedades optoelectrónicas dependen fuertemente de:

- (a) las desviaciones que, en su estequiometría, tenga el material; es decir, de su estado de oxidación;
- (b) la naturaleza y concentración de los átomos de impurificación introducidos en el material.

Estos dos fenómenos producen invariablemente, en el material, una conducción del tipo-n. En el caso (a) el material es llamado un semiconductor "intrínseco" debido a que esta constituido por átomos que corresponden a la fórmula química del compuesto; y en el caso (b) el material es llamado semiconductor "impurificado". De aquí que el fenómeno de conducción eléctrica en este tipo de materiales este centrado sobre la estequiometría de los compuestos y/o de la incorporación de impurezas agregadas intencional o accidentalmente. Para hacer un análisis de la conducción eléctrica en los óxidos semiconductores se dividirán en dos clases: **intrínsecos e impurificados**.

III.3.1 Conducción en semiconductores intrínsecos.

Los óxidos intrínsecos son materiales con una alta resistividad ya que se requiere una alta energía de activación para que se tenga un cambio apreciable en su conductividad eléctrica; por lo cual, sus aplicaciones como conductor son nulas. Sin embargo, la composición estequiométrica no existe en los óxidos reales, ya que ésta se deja de tener cuando el material tenga:

- a) Átomos que faltan en la estructura, llamados vacancias. Las vacancias pueden ser aniónicas (que es el caso más común) o catiónicas; ó
- b) Átomos ubicados en sitios no reticulares llamados átomos intersticiales (esta denominación es muy general cualquiera que sea el átomo en cuestión).

En la Fig. III.2 se muestra una representación bidimensional esquemática de un óxido metálico mostrando el caso de un cristal perfecto, un cristal con vacancias y un cristal con un átomo intersticial.

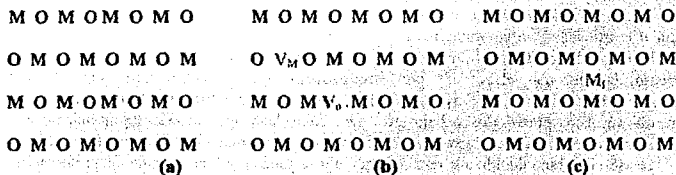
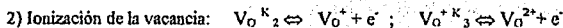


Fig. III.2 Red cristalina de un óxido metálico. M y O representan el átomo metálico y de oxígeno respectivamente. En (a) se tiene un cristal estequiométrico. En (b) se representa las vacancias neutras V_M y V_O en el cristal. En (c) se muestra la posición del átomo intersticial M_i en el cristal.

III.3.1.1: Conducción debido a vacancias aniónicas

En una red cristalina puede suceder que algunos aniones, en el presente caso átomos de oxígeno, dejen su sitio y pasen a la fase gaseosa ambiente, dejando detrás de ellos, vacancias aniónicas que atrapan los dos electrones del ion oxígeno, O²⁻. La existencia de estos electrones trae como consecuencia la aparición de un nivel de energía localizado en la banda prohibida, en general, cerca de la banda de conducción; y con una energía pequeña, estos electrones pueden ser activados pasando a la banda de conducción lo que provoca una ionización de la vacancia, esto se puede esquematizar por las ecuaciones siguientes:



donde K_1 , K_2 y K_3 son constantes de equilibrio; V_O es una vacancia aniónica neutra (vacancia en la subred del oxígeno: el oxígeno deja detrás dos electrones); V_O^\cdot es la vacancia aniónica una vez ionizada (pérdida de un electrón); $V_O^{2\cdot}$ es la vacancia aniónica doblemente ionizada (pérdida de dos electrones); e^- electrón en la banda de conducción.

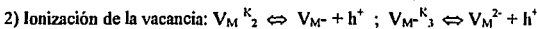
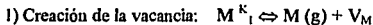
Aplicando la ley de acción de masas a las ecuaciones y después de substituir K_1 , K_2 y K_3 en las condiciones de electroneutralidad se obtiene:

$$[e^-] = K_1 K_2 (P_{O_2})^{1/2} ([e^-] + 2K_3)$$

donde P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno. Si no hay alguna ionización parcial de las vacancias aniónicas (i.e. K_3 es despreciable), entonces esto conduce a una conductividad eléctrica en el material del tipo: $\sigma \sim (P_{O_2})^{1/4}$, o bien, cuando la ionización de las vacancias es completa, lo que se satisface para $K_3 \gg [e^-]$, la conductividad es del tipo $\sigma \sim P_{O_2}^{-1/6}$ [46].

III.3.1.2: Conducción debido a vacancias catiónicas.

De la misma manera que en las vacancias aniónicas, puede suceder que algunos cationes de la red cristalina, dejen su sitio y pasen a la fase gaseosa ambiente, dejando detrás de ellas dos vacancias catiónicas: en éste caso, esos átomos se llevan a sus electrones, lo que trae como consecuencia la creación de un nivel de energía localizado en la banda prohibida, que generalmente aparece cerca de la banda de valencia. Una energía pequeña permitirá entonces a un electrón de la banda de valencia ocupar éste nivel y dejará tras de sí a un hueco. Esto puede ser representado por las ecuaciones:



donde K_1 , K_2 y K_3 son constantes de equilibrio; V_M es la vacancia catiónica neutra (el metal toma con él sus electrones); V_M^- es la vacancia catiónica que ha atrapado un electrón; V_M^{2-} es la vacancia catiónica que ha atrapado dos electrones; h^+ hueco en la banda de valencia.

Se notará en este caso que no es sencillo establecer una relación general para la variación de σ en función de la presión parcial del catione, ya que, el estado de oxidación de éste depende de la naturaleza exacta del compuesto en cuestión.

III.3.1.3: Conducción debido a átomos intersticiales.

Se puede tener que en una red cristalina, algunos cationes pasan de su posición normal en la red a una posición intersticial conservando a los electrones de unión. Esto se efectúa debido a la eliminación de

un oxígeno reticular que puede así atrapar o tomar a sus electrones de enlace, conservándose la electroneutralidad del compuesto. El movimiento del catión a la posición intersticial tomando estos electrones, da lugar a la aparición de un nivel de energía dentro de la banda prohibida, situado cerca de la banda de conducción. Así, con una energía pequeña se pueden transferir los electrones no ligados del catión a la banda de conducción. Las ecuaciones siguientes describen a estos fenómenos:

1) Movimiento del catión a una posición intersticial: $M_0^{K_1} \rightleftharpoons M_i + 1/2 O_2(\text{gas})$

2) Ionización del catión intersticial: $M_i^{K_2} \rightleftharpoons M_i^+ + e^-$; $M_i^{K_3} \rightleftharpoons M_i^{2+} + e^-$

donde K_1 , K_2 y K_3 son constantes de equilibrio; M_i es el catión neutro en posición intersticial (con sus electrones de unión); M_i^+ es el catión en posición intersticial que ha perdido un electrón; M_i^{2+} es el catión en posición intersticial que ha perdido dos electrones; e^- electrón de la banda de conducción.

En éste caso como en el anterior, no es posible establecer una relación entre la conductividad y la presión parcial de oxígeno ya que aquella dependerá de la naturaleza exacta del catión.

De lo anterior se tiene que el controlar la conductividad del material por medio de las vacancias de oxígeno no es una tarea fácil. Por lo general, todos los óxidos binarios que son usados como contactos conductores transparentes son químicamente inestables; es decir, son relativamente fáciles de oxidar y reducir.

III.3.2 Conducción en semiconductores impurificados.

Otro medio de modificar la conductividad de un semiconductor es alterando la composición del material. Para llevar a cabo esto se substituye, durante la elaboración, un cierto número de átomos del compuesto por átomos extraños de valencia diferente. Con el objeto de evitar una deformación importante de la red cristalina es necesario que el radio iónico del átomo introducido sea similar al tamaño del radio iónico del átomo substituido. Los átomos que se introducen de esta manera son llamados **impurezas**. De una manera más general, un átomo extraño se puede colocar en la red cristalina en dos posiciones: substituyendo a un átomo de la red cristalina, recibiendo el nombre de **impureza substitucional**; ó bien, en un sitio intersticial, recibiendo el nombre de **impureza intersticial**.

Dependiendo del número de electrones de unión entre los átomos de impureza y los átomos de la red, uno puede distinguir entre dos tipos de átomos: **átomos donadores** y **átomos aceptores**. Los átomos donadores son aquellos que ceden electrones para conducción y los átomos aceptores son aquellos que crean huecos en la banda de valencia. Las impurezas generan la aparición de niveles de energía en la banda prohibida que puede localizarse, cerca de la banda de conducción (**nivel donador**) o cerca de la banda de valencia (**nivel aceptor**), dependiendo del tipo del átomo. La diferencia entre estos niveles y el borde de la banda correspondiente (conducción o valencia según sea el caso) se le llama **energía de activación de la impureza**.

Si el número de niveles introducidos por las impurezas es pequeño relativo al número de átomos que forman el cristal, entonces su efecto será casi nulo. El aumento del número de impurezas tiene por efecto la aparición de una banda en vez de niveles discretos y cuando la concentración de impurezas es mayor que cierta concentración crítica, esta banda se traslapa con la banda de conducción o la de valencia, según sea el caso, desapareciendo la energía de activación. Este es el caso de los semiconductores degenerados.

III.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de un material sólido dependen de su interacción con una onda electromagnética. Dichas propiedades incluyen un rango muy amplio de fenómenos involucrando la interacción de luz con cristales y/o la emisión de luz por cristales bajo ciertas condiciones. Cuando se aplica la teoría de dispersión en sólidos es importante establecer la diferencia entre la contribución debida a los electrones libres y a los electrones ligados. En el caso de sólidos semiconductores cuando éstos presentan una fuerte absorción en longitudes de onda corta, la contribución de los electrones ligados es la más importante; mientras que, para longitudes de onda grandes, la contribución debida a los electrones libres es la importante. En esta sección se considerarán modelos típicos que permiten describir los fenómenos ópticos básicos de transmisión, reflexión y absorción de luz en sólidos y su aplicación en películas delgadas, en especial, en óxidos conductores transparentes.

III.4.1 Constantes ópticas de un material.

La velocidad de la luz en un material se reduce, en comparación con su valor en el vacío, por un factor conocido con el nombre de índice de refracción, n . En ausencia de cualquier proceso de absorción, el índice de refracción está dado por

$$n = (\epsilon_r \mu_r)^{1/2} \tag{III.1}$$

en donde ϵ_r , μ_r son la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética del material, respectivamente, para la frecuencia de la radiación involucrada. Si existen procesos de absorción, entonces se define un índice de refracción complejo dado por la relación

$$n^* = n - ik \tag{III.2}$$

donde k es el coeficiente de extinción que está definido por los procesos de absorción involucrados.

El coeficiente de absorción α del material, que describe la manera en que la intensidad luminosa dentro del material disminuye con la distancia, debido a la absorción, está relacionada con el índice de extinción mediante la expresión

$$\alpha = 2 \omega k / c = 4\pi k / \lambda \tag{III.3}$$

en donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda de la radiación incidente.

De las ecuaciones anteriores se puede observar que el efecto general de un proceso de absorción fuerte, se refleja en un aumento considerable en el coeficiente de absorción, y se puede probar que,

$$n^2 = \epsilon_r \mu_r + \alpha^2 \lambda^2 / 16\pi^2 \quad (\text{III.4})$$

Cuando la permeabilidad magnética del material relativa al vacío μ_r es igual a la del vacío, ó permanece casi constante en el intervalo de las longitudes de onda consideradas^[46], se sabe que el comportamiento óptico del material puede ser descrito a partir de la variación de la función dieléctrica relativa ϵ_r en función de la longitud de onda de la radiación incidente, lo cual está expresado por

$$\epsilon_r = (n^*)^2 = n^2 - k^2 - 2 i n k = f(\lambda) \quad (\text{III.5})$$

En un pequeño rango de frecuencias, la parte imaginaria es proporcional a la energía luminosa absorbida, formando una curva conocida con el nombre de **curva de absorción**. Los otros términos de la ecuación (III.5) $n^2 - k^2$ forman lo que se conoce como **curva de dispersión**.

Por otra parte, la teoría de la dispersión de ondas electromagnéticas aplicada a un material que contiene n electrones por unidad de volumen, permite mostrar que la constante dieléctrica compleja tiene la forma^[46]

$$\epsilon_r = 1 + (n e^2 / \epsilon_0 m^*) (\omega_0 - \omega^2 + i \omega / \tau) \quad (\text{III.6})$$

donde ω es la frecuencia de la radiación electromagnética, ω_0 la frecuencia propia de los electrones en el medio dado, m^* la masa efectiva de los electrones, ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío y τ el tiempo de relajación de los electrones ($\tau = m^* \mu / e$, siendo μ la movilidad eléctrica de los electrones). La identificación de las partes real e imaginaria de ϵ_r permite llegar a

$$n^2 - k^2 = \epsilon_L - (e^2 n / \epsilon_0 m^*) (\omega^2 + 1/\tau^2)^{-1} \quad (\text{III.7})$$

y

$$2 n k = (e^2 n / \epsilon_0 m^*) [\omega \tau (\omega^2 + 1/\tau^2)]^{-1} \quad (\text{III.8})$$

en donde ϵ_L es la constante dieléctrica del material para muy bajas frecuencias.

III.4.2 Reflexión óptica.

La reflexión óptica es una propiedad de los materiales que está íntimamente relacionada con el índice de refracción y el índice de extinción. Esta propiedad puede ser evaluada directamente usando la teoría ondulatoria clásica al representar una radiación luminosa mediante una onda electromagnética plana.

Usando esto, se analizará la reflexión que ocurre en la interfaz de un material con constante dieléctrica ϵ_1 y coeficiente de extinción k_1 , y un segundo material con constantes ópticas ϵ_2 y k_2 , ambos de longitud infinita; y además, ambos con $\mu_r = 1$. En la Fig. III.3 se muestra la situación de una onda plana que viaja en el material 1 y que incide, de manera normal, en la interfaz con el material 2. En el material 1 se tienen las ondas electromagnéticas incidente y reflejada; y en el material 2, las ondas electromagnéticas transmitidas. Las condiciones de continuidad exigen que las componentes tangenciales de las ondas electromagnéticas se conserven a través de la interfaz.

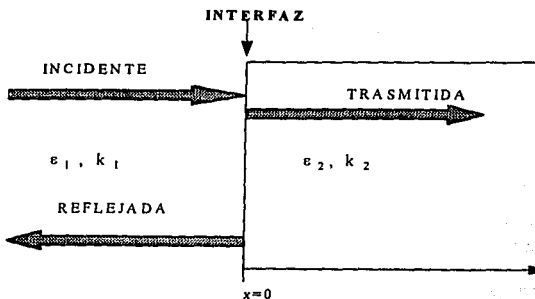


Fig. III.3 Diagrama para la reflexión de una onda electromagnética en una interfaz entre dos materiales con diferentes constantes ópticas.

Sea $f_1(x,t) = \exp(j\omega n_1^* x/cx) \exp(-j\omega t)$ la onda electromagnética plana. De aquí se tiene por las condiciones de contorno de las ondas electromagnéticas que inciden en la interfaz que

$$E_{1Y} = A f_1(x,t); \quad H_{1Z} = A n_1^* f_1(x,t).$$

Las ondas reflejadas en la interfaz son

$$E_{RY} = -A' f_1(-x,t); \quad H_{RZ} = A' n_1^* f_1(-x,t),$$

mientras que las ondas transmitidas hacia el material 2 son

$$E_{TY} = A'' f_2(x,t); \quad H_{TZ} = A'' n_2^* f_2(x,t).$$

Por conservación de E_y y H_z en $x=0$, se tiene que

$$A - A' = A'' \quad \text{y} \quad A n_1 + A' n_1 = A'' n_2$$

Ya que el coeficiente de reflexión R , se define como la razón entre la onda reflejada y la incidente, es decir, $R = f_r / f_i$, entonces se tiene que R se puede expresar como

$$R = A'^2 / A^2 = (n_2^* - n_1^*)^2 / (n_2^* + n_1^*)^2 \quad (\text{III.9})$$

Para una interfaz entre el vacío, con $n_1 = 1$ y un material, con $n_2 = n$, sin considerar algún proceso de absorción, se tiene, de la ecuación (III.9) que

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 \quad (\text{III.10})$$

Para una interfaz entre el vacío y un material con índice de refracción n y coeficiente de extinción k , se tiene, de la ecuación (III.9) que

$$R = (n - 1)^2 + k^2 / (n + 1)^2 + k^2 \quad (\text{III.11})$$

Para un material que posee una alta absorción con un coeficiente de extinción grande, la reflexión R tiende al 100%; esto nos lleva a la conclusión de que un material con una alta reflectancia siempre tiene un coeficiente de extinción grande, y por ende, la luz no puede penetrar a él; y por conservación de energía, se requiere que ésta sea reflejada. Si no se tiene lo anterior, es necesario considerar las reflexiones que se llevan a cabo en la otra interfaz material-vacío.

Una aplicación óptica de importancia práctica que involucra las propiedades de reflexión de películas delgadas de un material sobre otro son los recubrimientos antirreflejantes, los cuales se discutirán posteriormente.

III.4.3: El proceso de absorción.

Consideramos ahora a la luz visible como un conjunto de partículas, llamadas fotones, con una energía bien definida dada por la relación $E = h\nu = hc/\lambda$. Un haz de luz interactuando con un material será absorbido completamente por éste si la energía asociada a cada fotón es capaz de producir un par de portadores de carga, electrón-hueco, transfiriendo al electrón de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco libre en su lugar. Tal efecto se le conoce con el nombre de transición óptica. El proceso de absorción sólo se realiza si la energía del fotón cumple la relación $h\nu \geq E_g$. Llamemos E_{OP} al ancho de banda de energías prohibidas óptico, siendo $E_{OP} = E_g$ para las transiciones ópticas. Al describir el proceso de absorción en sólidos es posible clasificar cinco fenómenos importantes inherentes a él. Estos son:

(1) Un proceso continuo de alta absorción que permite la transición electrónica desde la banda de valencia hacia niveles altos en la banda de conducción, la que depende, de la distribución de la densidad

de estados en ambas bandas. El coeficiente de absorción α tiene valores muy altos usualmente en el rango de 10^5 - 10^6 cm^{-1} .

(2) Transición electrónica de la banda de valencia a la parte baja de la banda de conducción con un requerimiento de energía para el fotón igual al ancho de banda de energías prohibidas. Si en la transición anterior solamente esta involucrado la participación de fotones, las transición se llama **directa**. Si en la transición electrónica participa un fotón y una partícula adicional llamada fonón, cuya energía esta asociada con algún modo de vibración térmica de la red, la transición se llama **indirecta**. La participación de un fonón en las transiciones indirectas es necesaria para que la energía total se conserve.

La magnitud y variación del coeficiente de absorción con respecto a $h\nu$ depende de si las transiciones son directas o indirectas. Su magnitud decrece bruscamente conforme la energía del fotón disminuye con valores por debajo del valor de E_{OP} .

(3) Excitación óptica produciendo un par electrón-hueco "ligado", conocido con el nombre de **excitón**, el cuál requiere menos energía que para producir un par electrón-hueco libre y que puede ser dada por un proceso térmico.

(4) Las imperfecciones en un cristal crean niveles de energía que se localizan dentro del ancho de banda de energías prohibidas, E_{OP} , por lo que, con energías menores que E_{OP} , es posible excitar electrones a la banda de conducción desde estos niveles ocupados por electrones, o bien, excitar electrones desde la banda de valencia a niveles desocupados de éste tipo.

(5) Absorción directa de fotones por portadores libres que causan transiciones de energía dentro de la misma banda a niveles de energía más altos. Este proceso puede ocurrir en un intervalo amplio de energías fotónicas.

En la Fig. III.4 se muestran representaciones de cada uno de estos fenómenos. Las transiciones indicadas en el numeral (2) son las que definen el **borde de absorción fundamental** del material, y por consecuencia, el color aparente por transmisión de muchos semiconductores y aislantes. La alta reflectividad de los metales es debida a la absorción por los portadores libres y al no haber banda de energías prohibidas. Ya que en los semiconductores el ancho de banda de energías prohibidas puede variar desde el ultravioleta (menor de 6 eV) hasta el infrarrojo, el color del material por transmisión puede cambiar desde un color amarillo, naranja, rojo o negro, dependiendo de si todo el espectro del visible o una parte de él, correspondiente a las longitudes de onda grandes, es transmitido por el material. Como ejemplo, un material con un E_{OP} en el amarillo (del orden de 2 eV) puede verse como naranja-rojo por transmisión; y por reflexión, de color azul, ya que tendrá una alta absorción en la zona del violeta, la cuál es fuertemente reflejada.

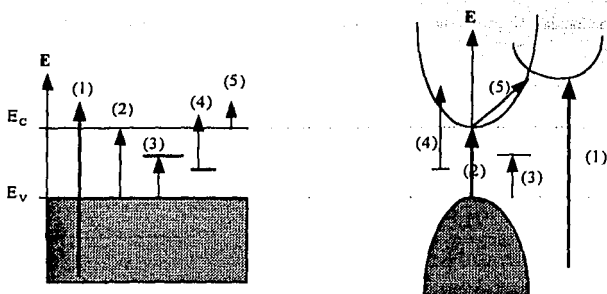


Fig. III.4 Dos representaciones esquemáticas de transiciones ópticas debido a la absorción de luz en un sólido cristalino. (1) Excitación desde la banda de valencia hacia niveles altos en la banda de conducción. (2) Excitación desde el tope de la banda de valencia hacia el fondo de la banda de conducción. (3) Formación excitónica. (4) Excitación desde las imperfecciones. (5) Excitación de portadores libres.

Ahora bien, ya se dijo que existen dos tipos de transiciones interbandas: las directas y las indirectas. Una transición directa desde la banda de valencia hacia el fondo de la banda de conducción, debido a un proceso de absorción, sólo se lleva a cabo cuando los valores extremos de la banda de conducción (mínimo) y de valencia (máximo) ocurren para el mismo valor del vector de onda k . En este caso, si se usa la teoría cuántica para calcular la probabilidad de una transición directa, en un semiconductor con un coeficiente de absorción α y un ancho de banda de energías prohibidas E_{OP} , debido a la absorción de un fotón con energía $h\nu$, se encuentra que ^[23]:

$$\alpha = C (h\nu - E_{OP})^{1/2}, \quad (\text{III.12})$$

donde C es una constante. De esta manera una gráfica de α^2 vs $h\nu$ será una línea recta cuya intersección con el eje de energía de fotón proporciona el valor de E_{OP} . Las transiciones directas son procesos de primer orden y corresponden a valores muy grandes para α .

Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren para diferentes valores del vector de onda k , las transiciones banda a banda debido a la absorción se llaman indirectas, en tales transiciones se requiere de cambios en energía y en el vector de onda. Este es un proceso de segundo orden en el cual se involucra la absorción de un fotón y, simultáneamente, la absorción o emisión de un fonón. La variación del coeficiente de absorción α en función de la energía del fotón, esta dado por ^[45]

$$\alpha = \frac{c(h\nu - E_{OP} - E_P)^2}{1 - \exp\left(\frac{-E_P}{kT}\right)} + \frac{c(h\nu - E_{OP} + E_P)^2}{\exp\left(\frac{-E_P}{kT}\right) - 1} \quad (III.13)$$

siendo E_P la energía del fonón involucrado y C una constante. En esta expresión el primer término representa la contribución de la emisión del fonón y debe tomarse como cero para $h\nu < E_{OP} + E_P$, mientras que el segundo término, es la contribución de la absorción de un fonón y debe de ser cero para $h\nu < E_{OP} - E_P$. Una gráfica de $\alpha^{1/2}$ vs la energía del fotón dará dos segmentos de línea recta, que extrapolados al eje horizontal lo interceptarán en los valores $h\nu_1$ y en $h\nu_2$. El primer valor corresponde a la absorción de un fonón, mientras que el otro, corresponde a la emisión de un fonón. El valor de E_{OP} estará dado por la relación

$$E_{OP} = 1/2 (h\nu_1 + h\nu_2) \quad (III.14)$$

En la Fig.III.5 se representa esquemáticamente, en una gráfica E vs k , las transiciones anteriormente discutidas; y en forma de inserción, gráficas que muestran la forma en que cambia el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón.

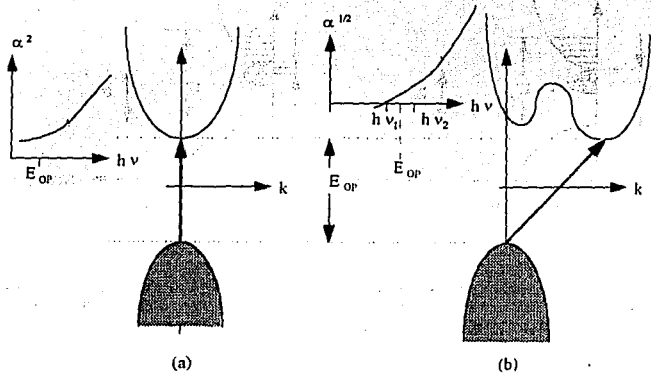


Fig.III.5 Diagramas E vs k . En (a) transición directa, y en (b) transición indirecta. A un lado aparece la variación del coeficiente de absorción con la energía del fotón, en donde se muestra la intersección en el eje horizontal.

III.4.4 El efecto Moss-Burstein.

El efecto principal debido al cambio en la densidad de estados de un semiconductor es la introducción de una cola en el espectro de absorción con energías cercanas a E_{OP} . Burstein y Moss^[47,48] han propuesto un modelo de llenado en el cuál, los estados más bajos en la banda de conducción (en un semiconductor tipo-n), son llenados por electrones cuando la concentración de los portadores es grande. De esta manera, las transiciones directas deberán de corresponder a la excitación de los electrones de la banda de valencia hacia los estados vacíos que se encuentran por arriba del fondo de la banda de conducción, esto produce un ensanchamiento o alargamiento aparente de E_{OP} . En la Fig III.6 se muestra en una gráfica energía vs densidad de estados, el efecto Moss-Burstein y la transición semiconductor-metal en el caso de un semiconductor degenerado. El desplazamiento aparente del ancho de banda de energías prohibidas, simbolizado por ΔE_N , esta dado por la relación^[47]

$$\Delta E_N = E'_{OP} - E_{OP} = \frac{h^2}{8m_e^*} (3n/\pi)^{2/3} \quad (III.15)$$

donde m_e^* es la masa efectiva del electrón en la banda de conducción, h la constante de Planck y n la concentración de portadores.

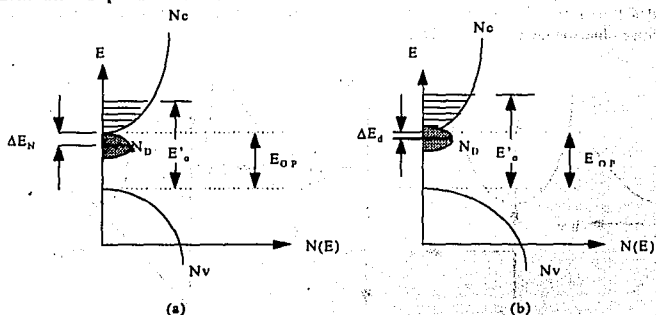


Fig. III.6 Gráfica de energía vs densidad de estados para un semiconductor. En (a) se muestra el corrimiento en E_{OP} debido a la densidad total de impurezas donadoras N_D ; y en (b) el caso en que se presenta la transición semiconductor-metal para los óxidos metálicos degenerados.

Por lo anterior, si el semiconductor es degenerado, los estados cerca del fondo de la banda de conducción están llenos, por lo cual, las transiciones directas solo se realizarán para estados por encima del fondo de la banda de conducción, es decir, a estados vacíos arriba del nivel de Fermi degenerado. En este caso la ocupación de la banda de conducción puede ser descrita mediante el modelo del electrón libre. La energía mínima del fotón que puede producir una transición desde la banda de

valencia a la de conducción estará dada por $h\nu \geq E_{OP} + E'$ donde E' es la altura del nivel de Fermi degenerado arriba del fondo de la banda de conducción. Ya que la magnitud de E' varía con la concentración de portadores libres disponibles, el borde de absorción se recorre dependiendo de como cambia dicha concentración.

Según el efecto Moss-Burstein, se debe de observar un corrimiento en el borde de absorción fundamental hacia energías del fotón grandes a medida que la concentración de portadores aumenta. Sin embargo, se observa que a partir de una cierta concentración de portadores, se produce un achicamiento o disminución de E_{OP} , es decir, un corrimiento hacia energías más bajas. El origen de esto es que a medida que se incrementa la concentración de impurezas donadoras ionizadas, el nivel de Fermi tiende a moverse hacia y dentro de la banda de conducción, juntándose de esta manera, los niveles de energía donadores con dicha banda. Así, aparece un nuevo borde de conducción por abajo del original, el cuál, tiene su fondo en el nivel bajo de la impureza donadora (ver Fig. III.6b). El fenómeno descrito aquí se llama una transición semiconductor-metal y se produce cuando la concentración de portadores esta dada por^[46]

$$n^{CR} = 2.9 \times 10^{22} (m_c^*/m_0)^{3/2} [\Delta E_D(\text{eV})]^{3/2}, \quad (\text{III.16})$$

donde ΔE_D es la energía de ionización de la impureza donadora medida desde el fondo de la banda de conducción del semiconductor no-degenerado.

En este tipo de materiales, semiconductores fuertemente impurificados, el ancho de banda de energías prohibidas óptico, E_{OP} , se deduce a partir de la dependencia del coeficiente de absorción (α) con la energía del fotón ($h\nu$), usando un método que fue desarrollado por A.P. Roth y colaboradores^[95]. En este método, si E_1 es el punto en el cual $d\alpha/d(h\nu)$ es máxima y E_2 es la intersección en el eje $h\nu$, de la recta tangente a la curva α vs $h\nu$ en el punto E_1 , entonces

$$E_{OP} = (1/4) (3 E_1 + E_2). \quad (\text{III.17})$$

En la Fig. III.7 se muestra una ilustración del cálculo de E_{OP} por éste procedimiento.

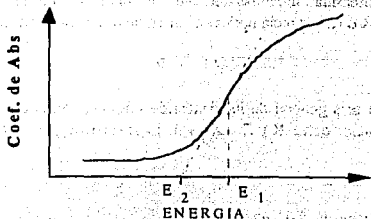


Fig. III.7 Método gráfico para determinar E_{OP} a partir del comportamiento α vs $h\nu$.

III.4.5 Transmisión óptica en el visible.

Para que un semiconductor sea transparente en todo el espectro del visible, es necesario que su ancho de banda de energías prohibidas sea tan grande como la energía asociada a las frecuencias más altas de dicho espectro. Una buena transparencia en todo el espectro del visible se asegura para valores del ancho de bandas de energías prohibidas mayores de 3.1 eV; pero, en el caso de un semiconductor real, en el que se tiene la presencia de niveles de energía dentro de la banda prohibida, la no parabolicidad de las bandas, la falta de llenado de ellas, etc., las transiciones se iniciarán hasta alcanzar cierto valor de E_{cp} . Es por esto que una buena transparencia en todo el visible se garantiza para los semiconductores cuyo borde de absorción esté en un valor de longitud de onda del orden de 3500Å que corresponde a una energía del fotón de 3.5 eV.

De una manera general, una onda electromagnética interactúa con un material sólido por intercambio de energía. La atenuación que sufre una onda luminosa de intensidad I después de avanzar una distancia x dentro de un material está dada por

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x)$$

donde $\alpha = 4\pi k / \lambda$, es el coeficiente de absorción.

Consideremos que el material tiene un espesor d . Si I_0 es la intensidad luminosa incidiendo sobre una de las caras del material e $I(d)$ es la intensidad luminosa saliendo por la otra cara del material, entonces la razón aritmética

$$I(d)/I_0 = T = \exp(-\alpha d) \quad (\text{III.18})$$

proporciona el porcentaje de la luz transmitida a través del material. T recibe el nombre de coeficiente de transmisión, transmitancia óptica del material, o simplemente transmisión.

Ahora bien, si I_R es la intensidad luminosa del rayo reflejado en la superficie del material, entonces el coeficiente de reflexión R o reflectancia óptica del material o reflexión; estará dado por

$$I_R/I_0 = R \quad (\text{III.19})$$

Si consideramos el caso más general de incidencia de una onda luminosa sobre un cuerpo sólido se puede establecer una relación entre R y T . La ley de Lambert-Bouguer nos dice que^[24]

$$I(x) = I_0 (1-R) \exp(-\alpha x)$$

y, para un material con espesor d , se tendrá

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (\text{III.20})$$

Ya que $\alpha = \alpha(\lambda)$, es evidente que $T = T(\lambda)$ y $R = R(\lambda)$. A la variación de T y R con respecto a λ se les conoce con los nombres de espectro de transmisión y reflexión, respectivamente.

Analicemos ahora el caso que es de interés: una película delgada con un espesor d e índice de refracción n_F que yace sobre un sustrato isotrópico, grueso y con un índice de refracción n_S . En este tipo de estructuras se tienen dos interfaces: la primera es la formada por el medio ambiente con índice de refracción n_0 y la película delgada con índice de refracción n_F ; y la segunda, la formada por la película delgada y el sustrato con índice de refracción n_S . Para el caso de reflexiones múltiples en las dos interfaces y tomando $n_0 = 1$ para el índice de refracción del medio ambiente se tiene que, si se considera una onda plana luminosa de longitud de onda λ que incide sobre la película a un ángulo ϕ , la luz reflejada experimenta un cambio de fase δ dado por

$$\delta = d (2\pi / \lambda) n_F \cos \phi,$$

por lo cuál, la transmitancia y reflectancia, T y R estarán dados respectivamente por las relaciones ^[21]

$$R = \frac{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) - 4n_S n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta}{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) + 4n_S n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta} \quad (\text{III.21})$$

$$T = \frac{8n_F^2 n_S^2}{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) + 4n_S n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta} \quad (\text{III.22})$$

Tomando en consideración que los índices de refracción son complejos y si se supone que el sustrato es transparente o bien, tiene un coeficiente de extinción muy pequeño comparado con su índice de refracción, entonces, para el caso en que se tenga la condición $k^2 \ll n_F^2$ (absorción débil), las ecuaciones anteriores se pueden simplificar y reducir a ^[21]:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d), \quad (\text{III.23})$$

$$R = (n_F - 1)^2 / (n_F + 1)^2. \quad (\text{III.24})$$

De esta manera, si se conoce la transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda para una película delgada montada sobre un sustrato transparente, se tiene que α en función de λ , está determinado por la relación

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (III.25)$$

Ahora bien, fuera de la región de absorción ($h\nu > E_{gr}$), los máximos y mínimos de la ecuación (III.22) deben de ocurrir para $4\pi n_2 d/\lambda = m\pi$, donde m es el número de orden. Usando los valores de T_{max} y T_{min} y considerándolas funciones continuas de λ , J.C. Manificier y colaboradores⁽¹¹⁶⁾ desarrollaron un método simple para determinar la variación del índice de refracción, n , del material en función de λ . Esta variación está dada por la relación

$$n_F = [N + (N^2 - n_S^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (III.26.A)$$

donde

$$N = (1 + n_S)/2 + 2 n_S (T_{max} - T_{min}) / (T_{max} T_{min}).$$

Es claro que conociendo $n_F = n_F(\lambda) = n$, se puede determinar el espesor del material, el cual estará dado por

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2 [n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1]}, \quad (III.26.B)$$

siendo M el número de oscilaciones entre dos extremos ($M=1$ para dos máximos ó mínimos consecutivos).

Por otra parte, si se satisface que $\lambda \tau \ll \omega$, entonces de la ecuación (III.8) y si se considera que $\omega = 2\pi c/\lambda$ y que $\alpha = 4\pi k/\lambda$ se deduce que

$$\alpha = \frac{e^3 \lambda^2}{4 \pi^2 \epsilon_0 c^3 n_F \mu \cdot m \cdot \tau^2} \quad (III.27.A)$$

De esta manera, para una película delgada de espesor d , las pérdidas ópticas debido a la absorción por los portadores libres en la región del visible, definidas como $A = \alpha d$ [25], estarán dadas por la siguiente ecuación:

$$A = \alpha \cdot d = \frac{e^2 \lambda^2}{4 \pi^2 \epsilon_0 c^3 n_r \mu m^*} \cdot nd \quad (\text{III.27.B})$$

Considerando que la conductividad eléctrica σ esta dada por la relación $\sigma = e \mu n$, entonces se llega a que [49,50]

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{4 \pi^2 \epsilon_0 c^3 n_r \mu^2 (m^*)^2}{e^2 \lambda^2} \quad (\text{III.28})$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, n_r el índice de refracción del material, λ la longitud de onda, ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío, e la carga elemental, μ la movilidad y m^* la masa efectiva de los electrones.

III.4.6 Transmisión óptica en el infrarrojo.

Tomando en consideración la ecuación (III.7) se tiene que, un material (con índice de refracción n) puede tener una alta o débil absorción dependiendo de como sea ω con respecto a $1/\tau$, donde τ es el tiempo de relajación.

Si $\omega^2 \gg 1/\tau^2$, entonces $n^2 - k^2 > 0$. La absorción en éste caso es despreciable, y en el caso de los óxidos semiconductores transparentes ($n_r \approx 2$), la reflexión es débil.

Si $\omega^2 \ll 1/\tau^2$, entonces $n^2 - k^2 < 0$. En éste caso la absorción es dominante y la reflexión aumenta considerablemente.

Lo anterior significa que hay una frecuencia ω para la cual se pasa de una alta transmisión en el visible a una fuerte reflexión en el infrarrojo. A dicha frecuencia se le conoce como frecuencia de plasma y se representa por ω_p . Su valor está determinado por la condición $n^2 - k^2 = 0$, que se satisface para

$$\omega_p = [(e^2 n) / (\epsilon_0 \epsilon_l m^*) - 1/\tau^2]^{1/2} \quad (\text{III.29})$$

Tomando en consideración los valores de n , ϵ_l , m^* para los semiconductores transparentes, se tiene que $1/\tau^2 \ll (e^2 n) / (\epsilon_0 \epsilon_l m^*)$. Como $\omega = 2\pi c/\lambda$, se tiene que

$$\lambda_p = 2\pi c [(\epsilon_0 \epsilon_l m^*) / (e^2 n)]^{1/2} \quad (\text{III.30})$$

siendo ϵ_L la constante dieléctrica del material para frecuencias altas. En la ecuación anterior λ_p recibe el nombre de longitud de onda de corte o longitud de onda de plasma, que es función de la concentración de portadores. Su valor puede ser controlado mediante la impurificación del material.

En la región del infrarrojo, la reflectancia para un semiconductor transparente esta dada por ^[50]

$$R_{RR} = 1 - (4\epsilon_0 c / e) (1 / n d \mu) \quad (III.31)$$

y si se definen a las pérdidas en dicha región por $1 - R_{RR}$, éstas estarán dadas por la relación

$$1 - R_{RR} = (4e_0 c / e) (1 / n d \mu) \quad (III.32)$$

De esta última ecuación se puede afirmar que, para una densidad de portadores de carga dada, λ_p permanece constante; pero, la reflectividad solo aumentará si la movilidad de los portadores aumenta.

Por otra parte, es común hablar de la "resistencia superficial" o "resistencia de capa", R_G , en una película delgada. Este es un concepto geométrico que sólo se define cuando la película delgada, con espesor d , tiene la forma de un cuadrado. La relación entre R_G y ρ es

$$R_G = \rho / d \quad (III.33)$$

Para el caso de películas delgadas la reflexión en el infrarrojo R_{RR} puede ser calculada muy fácilmente mediante R_G . En éste caso, la impedancia en la superficie de la película esta dada por la resistencia de capa de la película en paralelo con la impedancia del medio ambiente. Si se asume que la impedancia del medio ambiente es la misma que la del vacío; o sea:

$(1/\epsilon_0 c) = 376 \Omega$ y si se toma en cuenta que $\sigma = e n \mu = 1/\rho$, entonces ^[50]

$$R_{RR} = 1 - R_G / 94 \quad (III.34)$$

III.4.7 Análisis de pérdidas.

Comparando las pérdidas por reflexión en el infrarrojo (ecuación III.32) y las pérdidas en el visible (ecuación.27), se observa que ambas no se pueden minimizar al mismo tiempo. Si el producto nd aumenta, las pérdidas en el infrarrojo disminuyen y en el visible aumentan. De aquí que si se combinan ambas ecuaciones se tiene

$$A(1 - R) = [\lambda e / (\pi c m^* \mu)]^2 1/n_F, \quad (III.35)$$

donde n_F es el índice de refracción de la película que corresponde a una λ en la región del visible. Por lo tanto, la ecuación (III.35) da un criterio para minimizar las pérdidas en un material.

Una película delgada con pérdidas muy pequeñas tanto en el visible como en el infrarrojo estará representada por una hipérbola, donde el valor del segundo miembro de la ecuación (III.35), será muy pequeño. En el caso de los semiconductores transparentes, las pérdidas se pueden minimizar con un valor muy grande para el producto $m^* \mu$, ya que, n_F es prácticamente constante en la región del visible²⁵¹. Dicha condición puede satisfacerse al elegir, al material que será usado como semiconductor transparente así como al proceso de elaboración. La meta debe ser el tener un material con una movilidad de portadores alta para disminuir las pérdidas en ambas regiones.

Por otro lado, un valor grande de $m^* \mu$ implica una alta reflexión en el infrarrojo y también, una transición abrupta desde bajas hacia altas reflexiones. Esta característica es exigible si el material será usado como un reflector de calor.

III.5 CRITERIOS DE EVALUACIÓN PARA CONTACTOS CONDUCTORES TRANSPARENTES.

Como se ha dicho existen varias aplicaciones para los óxidos transparentes en película delgada. En ciertos casos estos materiales constituyen una parte activa del dispositivo que les impone ciertas propiedades ópticas y eléctricas bien específicas limitando así su utilización. Sin embargo, para muchas aplicaciones sólo la resistencia de capa R_D y la transmisión óptica T en el visible son los parámetros más importantes a considerar, por lo cual, es necesario optimizarlos. Esto ha conducido a los investigadores a definir criterios, conocidos como factores de mérito, que permitan evaluar sus aplicaciones.

El factor de mérito más comúnmente usado es el definido por Haacke^[51] como

$$\Phi_{TC} = T^{10} / R_D = \sigma d \exp(-10 \alpha d) \quad (III.36)$$

donde T es la transmisión óptica en el visible, $R_D = (\sigma d)^{-1}$ es la resistencia de capa medida en Ohms por cuadro (Ω / \square), σ es la conductividad eléctrica medida en $(\Omega \text{ cm})^{-1}$, α es el coeficiente de absorción medido en $(\text{cm})^{-1}$, y d el espesor de la película medido en (cm) . De hecho, para un mismo material Φ_{TC} no depende del espesor de la película. El exponente en T fue seleccionado de tal manera que la transmisión sea del 90% cuando Φ_{TC} es un máximo. Este es un factor más práctico que el definido por Fraser y Cook^[52], $\Phi_{TC} = T / R_D$ que da demasiada importancia a la resistencia superficial R_D .

Si consideramos constante a R_D [$R_D = 1/(\sigma d)$], vemos que Φ_{TC} evoluciona como $\exp[-(\alpha/\sigma)A]$ siendo A una constante, y resulta que la relación entre los dos parámetros propios del material, α y σ , son los que determinan el factor de mérito. Es entonces importante que, para obtener un Φ_{TC} máxima, la razón σ/α debe de ser lo más grande posible. Si consideramos que el mecanismo principal de absorción de luz es la absorción por electrones libres, entonces la razón entre la conductividad eléctrica y el coeficiente de absorción están dados por la ecuación (III.28); es decir,

$$\frac{\sigma}{\alpha} = \frac{4\pi^2 \epsilon_0 c^2 n_f \mu^2 (m^*)^2}{e^2 \lambda^2}$$

Debido a que para la mayor parte de los semiconductores, la movilidad eléctrica de los portadores de carga se puede aproximar a una relación de la forma $m \sim m^{*(x)}$ con $x = 1.3 - 1.4$ [53], entonces resulta que, en un buen conductor transparente los portadores de carga: (los electrones) deben de tener movilidades altas y masas efectivas pequeñas.

Derivando parcialmente Φ_{TC} respecto al espesor d se observa que Φ_{TC} tiene un máximo dado por

$$d_{op} = 1/(10\alpha). \quad (III.37)$$

Con esta información podemos evaluar ahora Φ_{TC} para las capas metálicas delgadas. Si consideramos que para una longitud de onda $\lambda = 5500 \text{ \AA}$, $\alpha = (5-6) \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, entonces se obtiene que, con un espesor $d_{op} = (1.5 - 2.0) \times 10^{-7} \text{ cm}$, Φ_{TC} es máximo; o bien, para películas con este espesor, se tiene:

$$\sigma = (0.7-1.2) \times 10^5 (\Omega \text{cm})^{-1}, \text{ y } \Phi_{TC} = (3.9 - 8.8) \times 10^{-3} \Omega^{-1}.$$

Como se verá más adelante, se pueden obtener figuras de mérito superiores al valor anterior si es que se utilizan capas de semiconductores transparentes.

Para los semiconductores transparentes se sabe que la mayoría de ellos son materiales cuyo índice de refracción, movilidad y masa efectiva caen dentro de los siguientes valores:

$$n_f \gg 2; \quad \mu = 20 - 50 \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad \text{y} \quad m^* = (0.3 - 0.4) m_0;$$

con los que se llega a

$$\sigma/\alpha = 1 - 10 \Omega^{-1} \quad \text{para una } \lambda = 5500 \text{ \AA}. \quad (III.38)$$

Por otra parte, ya que $\sigma d = 1/R_D$ y usando la relación (III.37), se tiene

$$\sigma/\alpha = 10/R_D \quad (III.39)$$

Usando las relaciones (III.37) y (III.38), se tiene que $R_D = 1 - 10 \Omega$; es decir

$$\sigma d = 0.1 - 1 \Omega^{-1}. \quad (III.40)$$

Las condiciones dadas en las relaciones (III.37) y (III.40) se deben de satisfacer al mismo tiempo. En la Tabla III.1 se encuentran varios valores para la conductividad, el espesor de la película y el coeficiente de absorción que satisfacen las relaciones (III.37) y (III.40).

En dicha tabla se muestra que para las capas gruesas se debe tener poca absorción con baja conductividad eléctrica. Por otra parte, películas que muestran una conductividad alta tienen también una fuerte absorción luminosa. Es claro que entre estos dos parámetros, conductividad y absorción óptica, hay un compromiso que puede ser controlado satisfactoriamente eligiendo adecuadamente el espesor del material desde milímetros hasta angströms. De aquí que, si la conductividad de un semiconductor transparente es del orden de $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, se tendrá un factor de mérito del orden de $10^2 \Omega^{-1}$, que es diez veces más grande que el obtenido para una película metálica.

TABLA III.1

Combinación de valores de conductividad eléctrica, espesor y coeficiente de absorción (α) de películas delgadas para una aplicación como contacto conductor transparente.

CONDUCTIVIDAD ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	ESPESOR	α (cm^{-1})
10^5	100-1000 Å	10^5
10^4	0.1-1 mm	10^4
10^3	1-10 mm	10^3
10^2	10-100 mm	10^2

Existen otros factores de mérito que se han definido para analizar el compromiso entre transparencia y conductividad de los conductores transparentes. Por ejemplo el definido por Jain y Kulshreshtha⁽⁵⁴⁾ el cual es independiente del espesor y está dado por la expresión

$$\Phi = -R_D \ln 7 = \alpha / \sigma \quad (\text{III.41})$$

que permite comparar dos conductores transparentes con un mismo espesor.

Así que otras propiedades se deben de considerar cuando se trata de aplicaciones prácticas. Estas deben ser: la estabilidad química, la resistencia al uso y a la intemperie, la compatibilidad con el sustrato y los otros materiales que constituyen el dispositivo final, etc. Si se prevé la producción a escala industrial no se debe olvidar y tener en cuenta la disponibilidad completa de las materias primas y la economía del depósito.

III.6 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS METALES Y DE LOS SEMICONDUCTORES.

En los párrafos precedentes se analizaron los criterios de evaluación de los materiales desde un punto de vista de sus propiedades intrínsecas. Ahora se verán las ventajas e inconvenientes, que nos permitan, desde un punto de vista general, el escoger al material en términos de su aplicación en película delgada.

METALES.-

Ventajas: Buena compatibilidad química con la mayor parte de los substratos, función de trabajo que asegura buenos contactos óhmicos, depósito rápido por vaporación térmica al vacío.

Inconvenientes: Pobre resistencia al rayado, necesidad de espesores delgados debido a su alta absorción, dispersión difusa de los portadores de carga (espesores comparables a la distancia de recorrido libre medio del portador), formación de cúmulos que perjudican a la conductividad.

SEMICONDUCTORES.-

Ventajas: Transmisión óptica en el visible alta cuando $E_{OP} > 3$ eV, espesores de la película que aseguran baja dispersión de los portadores de carga (recorrido libre medio del portador es más pequeño que el espesor), prácticamente no hay formación de aglomeraciones ni cúmulos, métodos de depósito sencillos y relativamente baratos.

Inconvenientes: Debido a los métodos de elaboración los materiales son policristalinos teniéndose barreras de potencial entre los granos los que disminuye la conductividad eléctrica, se presentan dislocaciones, defectos puntuales, esfuerzos internos e impurezas ionizadas que reducen la movilidad de los portadores de carga, presencia de fases no deseadas que se generan durante el depósito.

III.7 CONCLUSIONES

Se ha analizado en este capítulo que la incorporación de ciertas impurezas a un material semiconductor es de vital importancia para la obtención de un incremento en la concentración de portadores. El papel principal de estas impurezas consiste en ceder electrones suplementarios, que contribuyen a aumentar la concentración de portadores libres en el material y, como resultado final, la obtención de un semiconductor con una alta conductividad. Pero, la incorporación de impurezas al semiconductor también afecta las propiedades ópticas de éste. Se vio que hay una correlación entre concentración de portadores libres y propiedades ópticas del semiconductor, pudiendo estimarse, a partir del cálculo de las constantes eléctricas y ópticas del material, sus valores correspondientes.

Si se desea aplicar un óxido semiconductor como un contacto conductor transparente, éste debe tener alta transmisión en el visible y un conductividad alta.

Por otra parte, es pertinente señalar que para cualquier semiconductor hay dos fenómenos intrínsecos que limitan la transmisión óptica:

-La creación de pares electrón-hueco para longitudes de onda pequeña, es decir para energías del fotón mayores del ancho de bandas de energías prohibidas ($h\nu > E_{OP}$).

-La absorción debido a los electrones libres para longitudes de onda grande que trae consigo un fuerte aumento en la reflectividad del material en el infrarrojo.

Estos dos fenómenos se deben de tomar en cuenta cuando se busca aplicar un óxido semiconductor como un contacto conductor transparente, o bien, como un reflector de calor.

EL ÓXIDO DE ZINC: PROPIEDADES FÍSICAS Y PROCESOS DE ELABORACIÓN EN PELÍCULA DELGADA.

IV.1 INTRODUCCIÓN

Simple en fórmula, el óxido de zinc, ZnO, es un material complejo con propiedades fisicoquímicas únicas que lo hacen atractivo desde un punto de vista científico y de aplicación tecnológica. Algunas de sus propiedades son: alto acoplamiento electromagnético, anisotropía en su estructura cristalina, defectos estructurales debidos a desviaciones desde la estequiometría, ancho de banda de energías prohibidas grande, alta reflectividad en el visible y alta absorción en el ultravioleta. Sus propiedades semiconductoras, fotoconductoras y piezoeléctricas han generado aplicaciones en electrofotografía, luminiscencia, protección ultravioleta; también se ha aplicado como guía de ondas óptico, transductor, convertidor termoiónico, y como detector de gases tóxicos.

En 1959 Heiland y otros^[55] revisaron las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento de volumen del ZnO. En 1976 se elaboró, por parte de la Organización Internacional del Plomo y Zinc, ILZRO, una revisión con respecto a las aplicaciones tecnológicas del material^[56]; pero, no es hasta la década de los setenta que se empiezan a explorar y estudiar, las propiedades estructurales y optoelectrónicas, así como los métodos de elaboración, para el ZnO en película delgada.

En este capítulo se resumirán las propiedades físicas del ZnO y los procesos de elaboración en película delgada así como las propiedades optoelectrónicas del material. También, se dará un enfoque de las técnicas más comunes de caracterización para películas delgadas.

IV.2. CARACTERÍSTICAS Y DEFECTOS ESTRUCTURALES

IV.2.1 Estructura cristalina y constantes físicas^[57].

El óxido de zinc cristaliza en una red hexagonal del tipo wurzita, donde los iones de zinc, están dispuestos siguiendo una red hexagonal compacta, mientras que los iones de oxígeno, están ocupando la mitad de las posiciones intersticiales tetraédricas teniendo el mismo arreglo relativo que los iones de oxígeno. La estructura tipo wurzita del ZnO se puede observar en el modelo a esferas de la Fig. IV. 1, en la cual las esferas pequeñas corresponden al Zn y las grandes al O.

Las constantes de red son: $a=3.25 \text{ \AA}$ y $c= 5.206 \text{ \AA}$. La razón entre estas dos constantes es $c/a= 1.60$, que es ligeramente menor que su valor ideal. La distancia Zn-O es de 1.992 \AA paralela al eje c , y de 1.973 \AA en las otras tres direcciones de su arreglo tetraedral hacia sus vecinos más próximos. Ya que cada átomo de zinc esta rodeado de 4 átomos de oxígeno y viceversa, la coordinación es 4:4 (Zn:O), con una unión esencialmente polar.

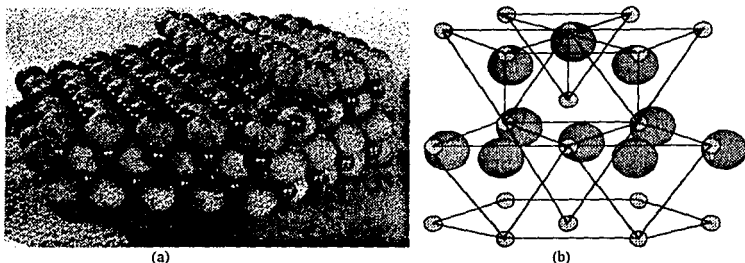


Fig. IV.1 Representación geométrica de la estructura cristalina del ZnO. En (a) se tiene un modelo a esferas. En (b) se muestra una visualización tetraedral.

La densidad específica es de 5.72 gr/cm^3 correspondiendo a 4.21×10^{22} moléculas de ZnO por cm^3 . La constante dieléctrica para el material policristalino es $\epsilon = 8.5$ ($\nu = 2.4 \times 10^{10} \text{ Hz}$) y su peso molecular es $PM_{(\text{ZnO})} = 81.38$ ($PM_{(\text{Zn})} = 65.38$ y $PM_{(\text{O})} = 16$).

El óxido de zinc estequiométrico es un semiconductor intrínseco que, a temperatura ambiente, tiene un ancho de banda de energías prohibidas mayor que 3.1 eV y una resistividad muy alta. Independientemente del proceso de elaboración y de las condiciones de preparación no se puede elaborar ZnO estequiométrico. Esta desviación se debe generalmente a excesos de zinc o deficiencias de oxígeno, que dan al material una conductividad eléctrica tipo-n. Dicho exceso de zinc o las deficiencias de oxígeno, producen desordenes en la red cristalina del material.

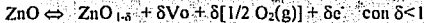
IV.2.2 Defectos estructurales.

La falta de estequiometría en el ZnO puede ser descrita en base a defectos "puntuales" en la red cristalina. En el caso de que se tenga exceso de zinc o deficiencias de oxígeno, los defectos puntuales pueden ser producidos por átomos de zinc en posición intersticial. Esta afirmación se debe a las siguientes consideraciones: Si se considera al ZnO como un cristal iónico, entonces debido a la gran diferencia que existe entre los radios iónicos del zinc y del oxígeno (Zn^{2+} : 0.74 \AA ; O^{2-} : 1.40 \AA) correspondiendo a una distancia iónica Zn-O de 2.14 \AA , los defectos puntuales formados térmicamente en la subred del Zn son del tipo Frenkel; es decir, generación de un par intersticial y vacancia del ion más pequeño^[58]. Por otra parte, el arreglo tetraedral de los vecinos más cercanos en el ZnO es una consecuencia de enlaces covalentes. Ya que los radios covalentes del Zn y del O son 1.31 \AA y 0.66 \AA , respectivamente, dando una distancia Zn-O que esta de acuerdo a la medida realizada experimentalmente, entonces, los defectos puntuales del tipo Frenkel se llevan a cabo en la subred del oxígeno^[58].

De lo anterior y considerando la Fig. IV.1, se puede decir que la probabilidad de tener átomos de Zn en posición intersticial es alta, y que, es improbable la existencia de átomos de O en esa posición. Por lo cual las propiedades fisico-químicas del ZnO pueden ser descritas por la existencia de átomos de Zn en posición intersticial así como de vacancias de O; pero, no se tiene la certeza de cuál es

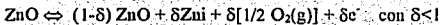
dominante en la formación de los defectos puntuales, sin considerar que pueden existir otro tipo de defectos estructurales.

Ahora bien, la formación de las vacancias aniónicas (vacancias de O) en el ZnO pueden representarse mediante la ecuación:



La ionización completa de la vacancia del O exige energías de ionización más grandes, de donde el proceso indicado arriba es el más probable para la formación de la vacancia de oxígeno.

El movimiento de un átomo de Zn a una posición intersticial y su ionización posterior, puede ser descrita por la ecuación:



Este proceso es el más probable ya que para tener una doble ionización (ionización completa) para el Zn se requiere de energías mucho más altas, ya que, sólo ha sido observada a temperaturas mayores de 1000°K ^[57].

IV.2.3 Diagrama de niveles de energía.

Para determinar la posición de los niveles de energía, dentro de la banda de energías prohibidas, asociados a los defectos estructurales, se han utilizado medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno, o también, mediante técnicas ópticas.

Los niveles de energías propuestos por Kröger^[59] se muestran en el diagrama de la Fig. IV.2. Los valores proporcionados en dicha figura provienen de muchas fuentes, entre esos valores se puede mencionar a aquellos producidos por:

- 1) El primer nivel de un átomo de zinc en posición intersticial.
- 2) El primer nivel de una vacancia de oxígeno y el segundo nivel de un átomo de zinc en posición intersticial.
- 3) El segundo nivel de una la vacancia de oxígeno estimado a través de medidas de absorción óptica y de luminiscencia.
- 4) Niveles de vacancias de zinc ionizadas que se estiman por analogía con el ZnS.

La posición de los niveles anteriores no es precisa. Medidas de conductividad eléctrica realizadas en un cristal de ZnO impurificado con Zn, usando el modelo del átomo de hidrógeno, proporcionan una energía E_D para el primer nivel del Zn_i , dado por

$$E_D = 0.045 - 2.8 \times 10^{-8} N_D^{1/3} \text{ eV,}$$

pero, si se usa el modelo del átomo de helio se tiene que

$$E_D = 0.043 - 2.4 \times 10^{-8} N_D^{1/3} \text{ eV.}$$

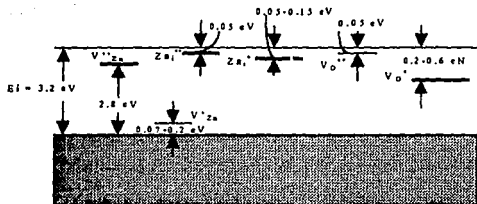


Fig.IV.2.- Diagrama de bandas del ZnO propuesto por Kröger. Aquí se ha usado la nomenclatura de Kröger, en la cuál: $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$ representa una vacancia de Zn en la subred del Zn ionizada una sola vez (actúa como un aceptor); V''_{Zn} es una vacancia de Zn en la subred del Zn doblemente ionizada; V_o^{\cdot} representa una vacancia de oxígeno en la subred del oxígeno ionizada una sola vez (actúa como donador); $V_o^{\cdot\cdot}$ es una vacancia de oxígeno en la subred del oxígeno doblemente ionizada; Zn_i^{\cdot} representa a un átomo de zinc en posición intersticial ionizado una sola vez (actúa como un donador); $Zn_i^{\cdot\cdot}$ es un átomo de zinc en posición doblemente ionizado.

En los valores anteriores, E_D representa la posición del nivel de energía de un átomo de zinc en posición intersticial (Zn_i^{\cdot}) por debajo del fondo de la banda de conducción, mientras que, N_D es la concentración total de donadores.

Por otra parte, Göpel y Lampe [60] determinaron, a través de diferentes técnicas, las posiciones correspondientes a los niveles de V''_{Zn} , V_o^{\cdot} dando la posición de éste último a 40 meV abajo del fondo de la banda de conducción. En la Fig.IV.3 aparece un diagrama de bandas para el ZnO en donde se han colocado los diferentes niveles de energías.

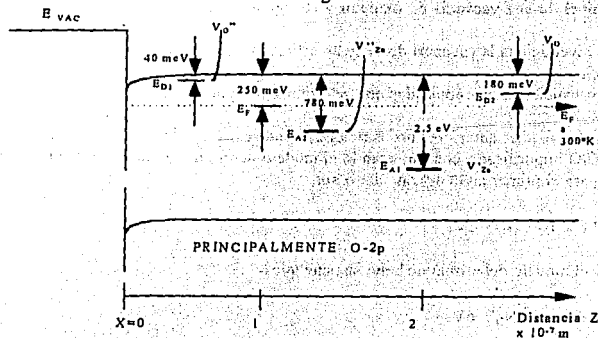


Fig.IV.3: Diagrama de los niveles de energía para los defectos puntuales en el ZnO.

IV.2.4 La impurificación.

La impurificación de un material se realiza mediante la incorporación de una cierta cantidad de átomos extraños a su composición. Para que dicha impurificación se vea reflejado en un aumento en la conductividad eléctrica, es necesario que los átomos incorporados a la red cristalina, substituyendo a un anión o a un catión, cedan electrones de conducción en un semiconductor tipo-n (o bien, huecos en un semiconductor tipo-p). Esto se puede llevar a cabo siempre y cuando, el átomo extraño tenga diferente valencia que los átomos de la red y que la substitución se realice adecuadamente.

La impurificación más común es el catiónico, es decir, el que consiste en substituir cationes de la red; aunque, también se puede realizar el impurificamiento aniónico, por ejemplo, en el caso del SnO_2 se puede substituir al anión O^{2-} por F^- , lo que beneficia notablemente las propiedades optoelectrónicas del material [61,62,63].

En el caso del ZnO , la impurificación por substitución catiónica puede realizarse mediante elementos del grupo III de la Tabla periódica. Se encuentra en la literatura trabajos en donde se reportan impurificaciones con Cr [64], Al [6,65], Ga [66,67], In [49,68,69,70], entre otros.

Es interesante notar que la substitución catiónica con Al en el ZnO disminuye la concentración de Zn en posición intersticial, ocasionando con esto, una disminución en la adsorción de oxígeno y por tanto, una oxidación rápida [71]. Esto ha sido observado con ZnO:Al elaborado mediante pulverización catódica, en donde el material producido es estable [12].

De esta manera, uno puede esperar que suceda lo mismo con otros elementos de la familia del Al , lo que revestiría una gran importancia para las aplicaciones prácticas del ZnO ; pero, para una aplicación en una heterounión fotovoltaica como contacto conductor transparente o como capa ventana, el compromiso entre alta conductividad y transparencia, no se satisface para muchos de los impurificantes.

De lo anterior y para el caso de una aplicación fotovoltaica para el ZnO , es importante elegir el impurificante que le proporcione la conductividad y transparencia más alta posible. Como vimos en el Cap. III, estas propiedades se beneficiarán para el impurificante que produzca la movilidad electrónica más grande.

IV.3 PROCESOS DE ELABORACIÓN PARA EL ZnO EN PELÍCULA DELGADA.

El óxido de zinc puede ser elaborado mediante diferentes procesos, entre los cuáles, los más usados son: pulverización catódica [12,67,70,72-77], depósito por vapor químico [15,41,78,79,86,87], rocío pirrolítico [8,11,17,49,69,80,81,82], evaporación térmica [83,84,85]. Generalmente, las propiedades optoelectrónicas del material elaborado dependen fuertemente del proceso involucrado así como de los parámetros de elaboración. A continuación, se dará una breve descripción de cada uno de los procesos:

Pulverización catódica: Este proceso es el que más se usa para la elaboración de películas delgadas de ZnO [12,67,70,72-77]. Los blancos usados son discos de ZnO fabricados a partir de polvo de ZnO de ultra alta pureza. Estos discos son materiales altamente resistivos; por lo que, para que se realice la pulverización, es necesario aplicar campos de radio frecuencia (RF). Las tasas de crecimiento dependen de la potencia de la RF pero, son menores de $300\text{Å}/\text{min}$, las que son consideradas bajas con respecto a otros procesos. También se han reportado películas elaboradas mediante sistemas de pulverización en DC. Hata y colaboradores [86] han usado blancos de Zn metálicos y campos magnéticos exteriores, con lo cual, reportan tasas de crecimiento mayores que las de RF (del orden

de 1500Å/min). La razón de crecimiento depende de la presión parcial y de la concentración del gas usado (O_2 , Ar, H_2) o mezclas de los gases anteriores. El crecimiento se puede realizar con o sin calentamiento. Los resultados parecen indicar que existen temperaturas óptimas de crecimiento menores de 200 °C. así mismo, la distancia sustrato-blanco también afecta la tasa de crecimiento.

Depósito por vapor químico (CVD): La elaboración de películas delgadas a partir de la fase de vapor también se ha usado ^[15,41,78,79,86,87]. El proceso de depósito por vapor químico es especialmente útil cuando se requiere elaborar películas delgadas en área grande con altas tasas de crecimiento. Gran parte de los trabajos realizados transportan el ZnO en su fase de vapor mediante diferentes gases tales como H_2/HCl y H_2/H_2O . Otros autores emplean la oxidación controlada de los vapores de zinc. Con este proceso se tienen tasas de crecimiento del orden de 1.2 $\mu m/min$. Sin embargo, el material producido no es uniforme ni reproducible debido a los problemas de nucleación de los vapores de zinc. Este problema fue resuelto usando como sustrato una película delgada de ZnO elaborada por pulverización catódica. Con esta técnica y en sistemas $Zn/H_2O/O_2/H_2$, Ohnishi y colaboradores ^[87], han elaborado películas delgadas uniformes y reproducibles, con tasas de crecimiento de 1.0 $\mu m/min$ a una temperatura de sustrato de 975 °C. Sin embargo, estos gases producen una corrosión importante en el porta-sustrato. Reisman y colaboradores ^[78] evito este inconveniente usando sólo la reacción entre los vapores de Zn y H_2O . Recientemente se han estado usando compuestos organometálicos de zinc. Los más comunes son: zinc dietílico (DZE) y zinc dimetílico (DMZ) ^[15]. Aunque el DMZ puede reaccionar con el oxígeno a presión atmosférica y cubrir el sustrato en una área grande con una tasa de crecimiento aceptable, es muy caro y su manejo es peligroso, por lo que no se recomienda su uso. El DZE es más barato y ha sido usado ampliamente para elaborar ZnO puro e impurificado ^[15]. La reacción entre el DZE y el oxígeno es difícil de controlar y reacciones prematuras pueden producir polvo aún a bajas concentraciones de los reactantes. La reacción entre el DZE y alcohol depende del alcohol usado y la temperatura de depósito (desde 300 °C hasta 700 °C). Se pueden producir películas uniformes con tasas de crecimiento razonables con sólo elegir adecuadamente al alcohol y la temperatura de sustrato.

Roció pirolítico: El proceso está basado en la pirólisis de un compuesto de zinc disuelto en un solvente ^[8,10,17,32,49,69,81,82]. Es necesario por razones cinéticas que, el compuesto fuente (generalmente una sal), pueda disociarse completamente para la formación de complejos hidratados no teniendo más que moléculas de agua (ó radicales O-H). Las diferentes sales que se pueden usar para la elaboración del ZnO son, en orden creciente del calor de formación necesario para obtener el ZnO: los nitratos, los carbonatos, las sales de ácidos alifáticos de cadena corta, y los halogenuros. La termodinámica poco favorable de los halogenuros de zinc, sugiere la acumulación de especies aniónicas durante la reacción química (producida por el contacto con el sustrato), de donde es posible su incorporación en la película en formación. La temperatura máxima del sustrato y el tiempo de pulverización deben de ser escogidos de tal manera que se evite la segregación de impurezas indeseables; mientras que, la temperatura mínima del sustrato está fijada por la misma reacción química. La concentración de la solución de partida no está limitada más que por las necesidades mismas de las tasas de depósito deseadas y por la reacción química. El solvente más usado es el agua ^[8,17,80,81], aunque recientemente, han sido usados alcoholes ó mezclas de alcohol y agua en la elaboración de películas impurificadas ^[12,32,49], en donde el agua ha sido adicionada para asegurar la disociación de los compuestos fuentes y la misma mezcla de solución.

Los mejores resultados se obtienen a partir de soluciones acuosas de acetato de zinc (abreviado AZ). Las películas elaboradas a partir de $ZnCl_2$ segregan una cantidad no despreciable de Cl que se acumula en la superficie de la película, el cual disminuye su concentración conforme aumenta la temperatura de sustrato. La adición de H_2O_2 a la solución de $ZnCl_2$ tiende a reducir la concentración de Cl mejorando al mismo tiempo la calidad de la película^[8]. La adición de cierta cantidad de HCl a la solución de $ZnCl_2$ y de ácido acético a la solución de AZ, siempre es necesario para restablecer el pH de la solución y eliminar los precipitados, los cuales dañan la calidad óptica de la película. Las temperaturas de depósito pueden ser desde 300 °C hasta 550 °C. Generalmente se usa aire como el gas portador con flujos relativamente altos para obtener películas delgadas de buena calidad optoelectrónica^[8,12,17,32,49,80,81].

IV.4 ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA DEL ZnO EN PELÍCULA DELGADA .

Las películas delgadas de ZnO tienen la estructura cristalográfica hexagonal tipo wurzita y se componen de cristales columnares^[8] con un tamaño de grano desde 50Å hasta 300Å.

El ZnO en película delgada elaborado por pulverización catódica posee una orientación preferencial siguiendo al eje C; la orientación relativa del eje C con respecto a la superficie del sustrato (paralela o perpendicular) depende de la naturaleza de éste y; el grado de orientación preferencial, depende de los parámetros de depósito^[88].

Las películas elaboradas por CVD presentan también una fuerte orientación preferencial siguiendo al eje C, la orientación relativa de éste con respecto a la superficie del sustrato es una función de la naturaleza y orientación cristalina del sustrato^[89]; el grado de orientación preferencial depende del sistema de transporte de los vapores de los gases empleados; el coeficiente de expansión térmico del sustrato parece que también afecta el grado de orientación cristalino en la película. Para las películas obtenidas por CVD-plasma, la temperatura del sustrato T_s y la potencia de la radio-frecuencia empleada P_{RF} parece ser que son los parámetros que determinan la orientación preferencial de las películas^[79]; para $T_s > 200$ °C y $P_{RF} > 220$ W, las películas depositadas sobre vidrio Pyrex muestran una fuerte orientación del eje c perpendicular a la superficie del sustrato, y para valores menores que los anteriores, los cristales no poseen una orientación preferencial.

Para el caso de películas delgadas de ZnO elaboradas por rocío pirolítico, Janda y Kubovy^[90] realizaron un estudio detallado de la orientación cristalográfica y del tamaño de grano en función de la temperatura de depósito y la tasa de crecimiento. Ellos encontraron que para temperaturas de sustratos comprendidas entre 150 °C y 300 °C, los cristales tienden a crecer con el eje C paralelo al sustrato; mientras que, para temperaturas mayores de 300 °C, el crecimiento se realiza con el eje C perpendicular a la superficie del sustrato; teniéndose que el grado de orientación preferencial aumenta conforme aumenta la temperatura del sustrato, el tamaño de grano aumenta conforme la temperatura de sustrato aumenta. Por otra parte, el grado de orientación preferencial y el tamaño de grano, disminuyen conforme aumenta la tasa de crecimiento. Para el caso del ZnO impurificado con indio ($ZnO:In$), elaborado por rocío pirolítico, los planos cristalinos (112) poseen una orientación paralela a la superficie del sustrato^[82].

IV.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL ZnO EN PELÍCULA DELGADA

En general las propiedades de los semiconductores cristalinos son diferentes a la de los monocristalinos a causa de las diferencias microestructurales. En efecto, la diferencia fundamental

entre un monocristal y un policristal, es la presencia de un gran número de cristales separados entre sí por fronteras de grano que definen barreras de potencial asociadas a ellas. Estas perturbaciones influyen más sobre las propiedades eléctricas que sobre las ópticas, ya que, la estructura de bandas hacia el interior de los cristales permanece inalterable. Esto es particularmente cierto para películas con tamaño de grano cristalino grande donde, la densidad de estados localizados asociados a las fronteras de grano (actúan como trampas, barreras, etc., para los portadores de carga) es pequeña; pero, en cantidad suficiente para alterar las propiedades de transporte eléctrico del material.

A continuación se presentará una revisión de las propiedades eléctricas de este material producido primordialmente por rocío pirolítico.

Las películas delgadas de ZnO son policristalinas. El ZnO es un semiconductor tipo-n donde el tipo de conductividad se debe a desviaciones de la estequiometría del material. La discusión concierne al tipo de defecto puntual que es el origen de la conductividad en el ZnO no es aún clara. Newman¹⁹⁰ mostró que la cantidad de vacancias de oxígeno en el ZnO es despreciable; entonces, la falta de estequiometría del ZnO se debe en gran parte a un exceso de Zn en posición intersticial, siendo esto la causa de la conductividad eléctrica en el material.

Los primeros estudios sobre las propiedades eléctricas del ZnO elaborado por rocío pirolítico fueron realizados por McK Nobbs y Gillespie¹⁸⁰. Estos autores estudiaron la influencia del espesor y del tratamiento térmico post-depósito sobre la conductividad de las películas del ZnO. Para espesores delgados, la conductividad es gobernada por la adsorción superficial de oxígeno, donde el efecto principal de éste es la formación de una zona de depleción paralela a la superficie de la película. Conforme el espesor aumenta, la conductividad también, llegándose a un límite en donde se presenta una saturación, tal valor se puede considerar como la conductividad de "volumen" de la película. Valores típicos encontrados son representados en la Tabla IV.1

Tabla IV.1:

Conductividad de películas delgadas de ZnO elaboradas por rocío pirolítico tomados de la Ref. [80]. En esta tabla σ_D y σ_L son la conductividad en la oscuridad y bajo iluminación, y las siglas T.T indican tratamiento térmico post-depósito en oxígeno a 350 °C por 30 min.

ESPESOR (nm)	σ_D ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	σ_L ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	σ_D (T.T) ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	σ_L (T.T) ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
50	7×10^{-7}	9.0×10^{-3}	5.0×10^{-7}	8×10^{-5}
100	1×10^{-4}	1.0×10^{-2}	1.5×10^{-6}	3×10^{-5}
400	4×10^{-3}	2.0×10^{-2}	6.0×10^{-7}	3×10^{-5}
600	4×10^{-3}	2.5×10^{-2}	5.5×10^{-7}	3×10^{-5}

Debido a la absorción de luz en la película (para $h\nu > E_{Op}$ se crean pares electrón-hueco), el oxígeno adsorbido en la superficie pierde su carga (por la captura del hueco creado), disminuyendo así la zona de depleción y, los electrones fotogenerados, aumentan la conductividad de la película. Lo anterior explica el porqué σ_L es superior y menos dependiente del espesor que σ_D . Otra explicación propuesta por los autores para argumentar el aumento de la conductividad en función del espesor es la cristalinidad de la película; es decir, la razón fase cristalina/fase amorfa de la película la cual

aumenta conforme aumenta el espesor. Esto parece confirmarse por las observaciones hechas a través de microscopía electrónica. El tratamiento térmico post-depósito en una atmósfera de oxígeno para el ZnO, disminuye la conductividad de la película en varios órdenes de magnitud. La explicación es que, una gran parte de los átomos de zinc intersticial (donadores) se difunden hacia la superficie para oxidarse. La influencia del espesor sobre la conductividad para las películas tratadas térmicamente es menos pronunciado ya que las conductividades finales se aproximan al valor de la conductividad en la zona de depleción presente en la superficie.

Aranovich y colaboradores^[9] elaboraron películas delgadas de ZnO mediante rocío pirolítico neumático usando soluciones acuosas de $ZnCl_2$, $ZnCl_2 + H_2O_2$ y acetato de zinc (AZ). Ellos encontraron que la resistividad del material producido depende notablemente de la temperatura del substrato y, su dependencia con respecto al gas portador, es poca si el flujo de éste es alto. El tratamiento térmico post-depósito en una atmósfera de hidrógeno, a temperaturas mayores de 150°C, reduce sensiblemente la resistividad de las películas. La adición de H_2O_2 a la solución de $ZnCl_2$ permite obtener resistividades más bajas después del recocido en hidrógeno, siempre y cuando, se optimice la cantidad adicionada de H_2O_2 . Las conductividades más grandes fueron obtenidas mediante el recocido en hidrógeno del ZnO elaborado a partir de soluciones hechas con acetato de zinc (σ_D del orden de $10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$). También encontraron que, las películas elaboradas con $ZnCl_2$ muestran mejor conductividad que las elaboradas con AZ, sin tratamiento térmico, debido a que se tiene una incorporación de Cl, que actúa como donador; lo cual, parece confirmarse a partir de las muestras elaboradas con la mezcla $ZnCl_2 + H_2O_2$, en donde la acción del agua oxigenada es producir una reacción con el Cl dando especies volátiles y evitando su incorporación al material. Sin embargo, la contribución del Cl a la conductividad es despreciable comparada con la que se obtiene por los tratamientos térmicos en hidrógeno.

También evaluaron la concentración de portadores de carga (electrones), mediante experimentos de potencia termoelectrónica considerando que los procesos de dispersión por impurezas son dominantes. Se encontró que la concentración de portadores aumenta cuando el material es expuesto a la luz, pero este aumento es mayor cuando las muestras son tratadas térmicamente con hidrógeno. La concentración de portadores medida se encuentra en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2:

Concentración de portadores de carga para películas de ZnO [Ref.8]. La nomenclatura usada es: (0) película sin tratamiento térmico en la oscuridad. (1) película en la oscuridad después de iluminarla. (2) película en iluminación. (3) película en oscuridad después del tratamiento térmico en hidrógeno a 350 °C 5 min. (4) película en iluminación después del tratamiento térmico en hidrógeno a 350 °C 5 min.

ZnO ELABORADO	$n (cm^{-3})$ (0)	$n (cm^{-3})$ (1)	$n (cm^{-3})$ (2)	$n (cm^{-3})$ (3)	$n (cm^{-3})$ (4)
con $ZnCl_2$	2.4×10^{19}	3.5×10^{19}	6.5×10^{19}	9.7×10^{19}	9.7×10^{19}
con AZ		1.0×10^{19}	2.9×10^{19}	3.9×10^{19}	4.2×10^{19}

Además, observaron un aumento en la movilidad de los portadores de carga después del tratamiento térmico con hidrógeno siendo μ del orden de $10^2 cm^2/v.seg$ originalmente, y μ del orden de $10 cm^2/v.seg$ después del tratamiento térmico en hidrógeno. Esto puede ser atribuido a varios

fenómenos: re-emisión de electrones atrapados hacia la superficie y a las uniones de los granos, difusión de oxígeno hacia la superficie a través de las fronteras de grano, incorporación de hidrógeno en posición intersticial que cederá su electrón a la banda de conducción. También analizaron la respuesta transitoria de la conductividad, bajo iluminación constante, en función de la temperatura de tratamiento térmico en hidrógeno, T_H , con un tiempo de 5 min. Ellos encontraron que para T_H menores de 250 °C, la conductividad aumenta logarítmicamente con el tiempo de iluminación sin llegar a una saturación en las dos horas que duró el período de medición; mientras que, para T_H mayores de 250 °C, el aumento de la conductividad es mayor y se llega rápidamente a una saturación. Los autores explican éste comportamiento en el material argumentando que antes de iluminarlo, la densidad de portadores y la densidad de electrones atrapados aumenta con la temperatura. Cuando la muestra es iluminada, la corriente de recombinación de huecos es mayor para temperaturas de tratamientos altas, proporcionando que la conductividad transitoria aumente más rápido; de la misma forma, concentraciones de portadores más grandes implica tasas de retrapamiento mayores y por consecuencia la saturación ocurre muy pronto bajo dicha condición.

Ahora bien, un criterio que permite determinar el mecanismo dominante en la movilidad está basado en la razón entre el parámetro E_a (la energía a la que se realizan los cruces a través de la barrera de potencial por efecto túnel) y la energía térmica kT . El parámetro E_a está dado por ^[92].

$$E_a = 18.5 \times 10^{-12} (n/m^* \epsilon)^{1/2} \quad (IV.1)$$

donde m^* es la masa efectiva del portador de carga relativa al material, ϵ la constante dieléctrica del material, n la concentración de electrones y E_a la energía expresada en eV. Si $E_a > kT$, la emisión de electrones a través de la barrera estará dominada por efecto túnel; en el caso contrario se tendrá una emisión termoiónica de electrones. La Ec.IV.1 muestra que el mecanismo que domina a la movilidad depende estrechamente de la concentración de los portadores. Para el ZnO se tiene que: $m^* = 0.38 m_0$; $\epsilon = 8.5$; de donde $E_a = 1.03 \times 10^{-11} (n)^{1/2}$; por lo cual la condición de emisión por efecto túnel exige que $n > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

En la Fig. IV.4 se muestra las propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnO elaboradas por depósito por vapor químico (CVD) usando DEZ transportado por Ar ^[41].

Como se puede observar en dicha figura, a temperatura ambiente, la movilidad no está dominada por un sólo mecanismo, sino que es una mezcla de ambos procesos. La Fig.IV.5 muestra el comportamiento de $\mu T^{1/2}$ vs $1/T$ para dos concentraciones diferentes de portadores.

Es evidente que se tiene un transporte de electrones dominado por la emisión por efecto túnel, a través de la barrera de potencial de las fronteras de grano, solamente cuando la concentración de los portadores es elevada y a bajas temperaturas. Fuera de esta condición, los dos procesos (emisión termoiónica y efecto túnel) coexisten.

A partir de las experiencias de adsorción y desorción de oxígeno, Roth y Williams ^[41] concluyen que el descenso rápido inicial de la conductividad cuando la película está expuesta a la luz es debido a un efecto de superficie (adsorción de oxígeno en la superficie), mientras que el débil decremento que le

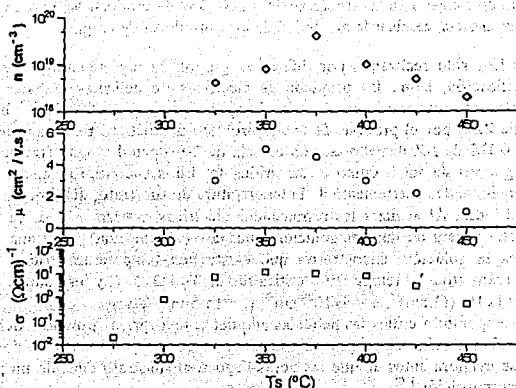


Fig. IV.4 Características eléctricas en función de la temperatura para películas delgadas de ZnO elaboradas por CVD [41].

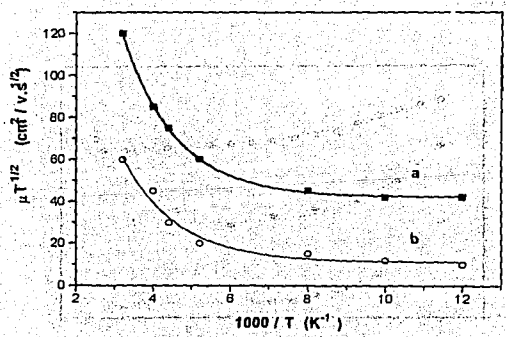


Fig. IV.5 Efecto de la concentración de portadores sobre el mecanismo de emisión en las fronteras de grano [41].

sigue es debido a una lenta adsorción de oxígeno a través de las fronteras de grano. El efecto mayor debido a la adsorción de oxígeno en las fronteras de grano es el de modular las barreras de potencial asociadas y por consecuencia, cambiar la movilidad de los portadores de carga.

Estudios detallados han sido realizados por diferentes grupos de investigadores para estudiar, el efecto de la impurificación, sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnO. El impurificante más extensamente usado es el Indio. Chopra y su grupo ^[10,13,25,34,69,82] han producido películas delgadas de ZnO por el proceso de rocío pirólítico neumático. Estos autores usaron una solución de partida 0.1M de AZ disuelto en una mezcla de 2-propanol y agua (razón 3:1) a la que agregaron algunos gramos de InCl₃ como el impurificante. Ellos encontraron que las propiedades eléctricas del ZnO:In dependen fuertemente de la temperatura de sustrato, del flujo de solución y de la concentración del indio. Al analizar las propiedades eléctricas $\sigma = 1/\rho$, n y μ , en función de la temperatura de sustrato para un flujo de solución constante (18 cm³/min) ^[10], y una concentración del 2% de InCl₃ en la solución, encontraron que existe una temperatura crítica que permite maximizar los tres parámetros. La temperatura crítica fue de $T_s = 375$ °C y los valores máximos para ese flujo fueron: $\sigma = 1 \times 10^3$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, $n = 4 \times 10^{20}$ cm⁻³, $\mu = 15.5$ cm²/V.seg.

Por debajo de esta temperatura crítica las películas adquieren una forma "polvosa" debido a que las gotas al impactarse sobre el sustrato, dejan un precipitado seco en el cual ocurre la descomposición; o bien, el solvente se evapora antes de que las gotas lleguen al sustrato dejando un precipitado en donde ocurre la descomposición ^[10].

Es pertinente aclarar que los valores del flujo de solución (18 cm³/min) y la concentración del impurificante en la solución de partida (2% de InCl₃) fueron optimizados, y que esos valores fueron los que permitieron elaborar, películas delgadas de ZnO:In, con las mejores características eléctricas.

La movilidad de los portadores de carga en éstas películas esta térmicamente activada, tal y como se muestra en la Fig. IV.6 ^[10].

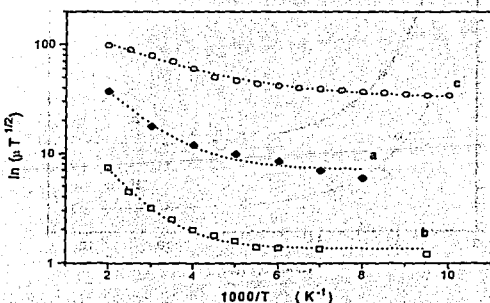


Fig. IV.6 Dependencia de la movilidad con respecto a la temperatura para el ZnO:In. En (a) $n = 5 \times 10^{18}$ cm⁻³ ($\phi_B = 0.045$ eV). En (b) $n = 6.9 \times 10^{19}$ cm⁻³ ($\phi_B = 0.063$ eV). Para (c) $n = 1.9 \times 10^{20}$ cm⁻³ ($\phi_B = 0.015$ eV).

Se puede observar que para concentraciones de portadores relativamente grandes, el mecanismo de emisión por efecto túnel es dominante, tal y como lo prevé la expresión para E_c ^[41]. La altura de la barrera en las fronteras de grano se reduce sensiblemente debido a la disminución de la zona de depleción en el interior de los granos.

Las propiedades eléctricas dependen fuertemente del espesor de la película cuando éstas son muy delgadas. Major y colaboradores ^[82] han encontrado que, en el caso del ZnO:In, la concentración, la conductividad y la movilidad de los portadores de carga son independientes del espesor para valores de éste mayores de 4000 Å. Lo anterior es debido a la evolución del tamaño de grano con el espesor, ya que, entre más delgada sea la película, mas pequeños son los granos cristalinos implicando más fronteras de granos y por consiguiente, aumentando las trampas, el cristal pierde orientación preferencial y se tiene un aumento en la adsorción de oxígeno. A esto se debe de aumentar las barreras de potencial por unidad de volumen, asociadas a las fronteras de grano, que aumentan conforme el tamaño de grano disminuye, trayendo como consecuencia un aumento en los centros de dispersión.

Al realizar tratamientos térmicos a películas delgadas de ZnO no impurificadas e impurificadas con In, elaboradas por rocío pirolítico neumático, Major y colaboradores ^[13] encontraron que las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO no impurificadas son degradadas fuertemente por tratamientos térmicos en oxígeno y en vacío (adsorción y desorción de oxígeno); mientras que, las películas de ZnO:In muestran un comportamiento térmico más estable. Ellos obtuvieron que: para ZnO:In (2 at % In) los parámetros eléctricos permanecen inalterables si el tratamiento térmico se hace en vacío hasta $T_1 = 325$ °C, y si es en una atmósfera de oxígeno hasta $T_1 = 175$ °C. Esto es de esperarse ya que, debido a la impurificación, el número de trampas es prácticamente despreciable con respecto a la concentración de portadores (es decir al número de electrones), por lo que se mejora la estabilidad térmica de las películas. Se tiene también presente que, la densidad de trampas aumenta cuando el espesor de la película disminuye, entonces, se debe de esperar que la estabilidad térmica sea una función del espesor de la película.

Resultados equivalentes han sido obtenidos por A. Tiburcio ^[49] con el material ZnO:In elaborado por pirólisis de un aerosol. El proceso es equivalente al rocío pirolítico neumático con la diferencia de que la solución es pulverizada usando una pastilla de radio-frecuencia. La ventaja radica en que el tamaño de gota a rociar es más uniforme que el producido por un rocío neumático, por lo que se obtienen películas homogéneas y con menos defectos estructurales.

IV.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL ZnO EN PELÍCULA DELGADA.

Los estudios sobre las propiedades ópticas de películas delgadas elaboradas por procesos químicos son relativamente recientes.

Mck Nobbs y Gillespie ^[80] estudiaron la transmisión óptica espectral de películas delgadas de ZnO elaboradas por rocío pirolítico neumático a partir de soluciones de acetato de zinc sobre sustratos de cuarzo. En la Fig. IV.7 se muestran dos espectros típicos de transmisión para películas de diferentes espesores. En ellos podemos notar que existe una fuerte absorción a partir de $\lambda=380$ nm con un máximo de absorción para $\lambda=365$ nm. La absorción a $\lambda=380$ nm es debida a transiciones directas permitidas donde la energía correspondiente, a ese valor de λ , debe ser igual al valor del

ancho de bandas de energías prohibidas, es decir, $E_{op} = 3.28$ eV. Este valor esta de acuerdo con el valor de 3.2 eV, obtenido para películas de ZnO elaboradas por evaporación^[57].

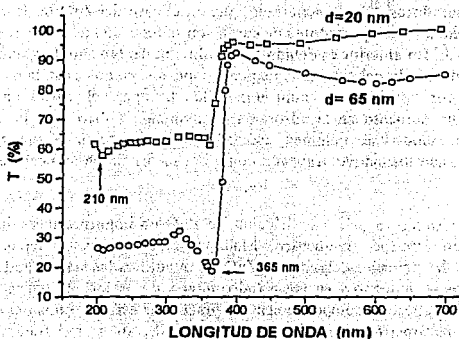


Fig. IV.7 Espectro de transmisión para películas delgadas de ZnO sobre cuarzo^[60].

Aranovich y colaboradores^[8] elaboraron películas delgadas de ZnO elaboradas por rocío pirolítico neumático usando tres diferentes soluciones: $ZnCl_2$, $ZnCl_2 + H_2O_2$ y con acetato de zinc (AZ), rociadas sobre substratos de vidrio para microscopio. Ellos determinaron que, en el caso de las películas elaboradas con $ZnCl_2$, la transmisión óptica en el visible aumenta conforme el flujo de la solución aumenta, atribuyendo este efecto a la dispersión que sufre la luz por las pequeñas aglomeraciones que están presentes en la superficie. Por otra parte, la adición de agua oxigenada a la solución de $ZnCl_2$ mejora sensiblemente la transmisión. Las películas elaboradas con AZ tienen mayor transmisión óptica que las anteriores. Cuando se optimiza la transmisión óptica para los tres casos, se observa una fuerte absorción para una longitud de onda asociada a una energía de 3.3 eV.

Roth y colaboradores^[94,95] estudiaron el desplazamiento ΔE_g del borde de absorción en películas delgadas conductoras de ZnO elaboradas por el proceso CVD, a partir de DEZ, usando como substrato vidrio portaobjetos. Para estudiar el borde de absorción los autores desarrollaron un modelo que permite calcular el valor del ancho de bandas de energías prohibidas óptico E_{op} cuando las bandas de conducción y de los donadores se juntan^[95]. Los autores calcularon el borde de absorción usando su modelo y encontraron que el desplazamiento del borde sigue el modelo de Burstein^[47] y Moss^[48] hasta que la concentración de los portadores alcanza un valor entre $3-4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Para concentraciones menores a este valor, el desplazamiento observado cae con relación al desplazamiento calculado; es decir, tiende a cero. Los autores compararon sus resultados con los obtenidos para películas delgadas de ZnO elaboradas por pulverización catódica y encontraron que, dicha caída es independiente del proceso de elaboración. La concentración de

portadores a la que se produce el desplazamiento corresponde aproximadamente a la concentración crítica de fusión entre la banda de donadores con la de conducción, cuyo valor es del orden de $5 \text{ a } 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; por lo que, se puede estimar el "achicamiento" aparente del ancho de bandas ópticos debido a este traslape de bandas. Este achicamiento está dado por^[95]

$$\Delta E_g = \Delta E^{BM} - \Delta E_{\text{(medido)}} \quad (IV.2)$$

donde ΔE^{BM} es el desplazamiento del borde de absorción según el modelo de Moss y Burstein dado por la Ec. III.15, $\Delta E_{\text{(medido)}} = E_{OP} - E_0$ siendo E_{OP} el valor medido por el método que los autores desarrollaron y E_0 el valor para el ZnO aislante ($E_0 \sim 3.3 \text{ eV}$). Los mismos autores han propuesto que

$$\Delta E_g = B \left[\frac{(n - n^{CR})}{n^{CR}} \right]^{\gamma} \quad (IV.3)$$

es el modelo que registra la evolución del achicamiento del ancho de bandas de energías prohibidas en función de la concentración de portadores, n^{CR} es la concentración crítica de fusión de la banda de donadores con la banda de conducción, B y γ son coeficientes a determinar por medio del modelo de acuerdo con los datos experimentales. La Fig. IV.8 muestra el desplazamiento ΔE_g en función de la concentración de portadores n obtenidos por Roth y colaboradores.

Con respecto al índice de refracción, Shealy y colaboradores^[93] estudiaron la evolución del índice de refracción de películas delgadas de ZnO, elaboradas por CVD usando DEZ sobre sustratos de Si (111), con respecto a la temperatura de sustrato. Las medidas fueron hechas por elipsometría para una $\lambda = 5461 \text{ \AA}$. Estos autores encontraron que, el índice de refracción aumenta conforme la temperatura de sustrato aumenta, explicando éste hecho debido al exceso de zinc detectado en las películas el cual crece conforme aumenta la temperatura del sustrato. El valor del índice de refracción medido para películas elaboradas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ está de acuerdo al observado para cristales de ZnO ($n = 2.025$ para una $\lambda = 560 \text{ nm}$ ^[57]).

Major y colaboradores^[69] elaboraron películas delgadas de ZnO:In por el proceso de rocío pirolítico neumático sobre sustratos de vidrio. Ellos encontraron que el nivel de impurificación mejora la selectividad espectral de la película (reflectancia en el infrarrojo). Este fenómeno se debe a que conforme aumenta la concentración del impurificante en la solución de partida, se incrementa el número de portadores mayoritarios en la película, teniéndose con esto, un comportamiento casi metálico del material producido. Al analizar la transmitancia y reflectancia óptica de las películas con respecto a la concentración del impurificante en la solución de partida, los autores determinaron los valores para el índice de refracción n y el coeficiente de extinción k . Ellos encontraron que en la región del visible n y k permanecen casi constantes sin notarse ningún efecto del nivel de impurificación.

Estos autores estudiaron también el efecto del impurificamiento sobre el desplazamiento del borde de absorción^[82]. Los resultados se resumen en la Tabla IV.3. Los valores obtenidos se semejan a los valores medidos por Roth y colaboradores^[95].

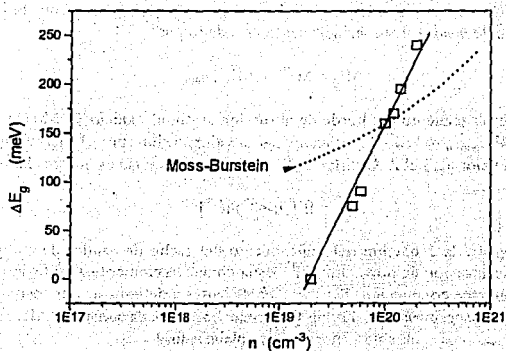


Fig. IV.8. Desplazamiento del borde de absorción en función de la concentración de portadores calculados según el modelo de Moss-Burstein y con la Ec. IV.2. La línea continua está ajustada según la Ec. IV.3 con $B = 75 \text{ meV}$ y $\gamma = 0.55$.

TABLA IV.3

Valores relativos del ancho de bandas de energías prohibidas para películas delgadas de ZnO:In^[92]

Espesor (nm)	Tratamiento térmico.	Concentración de portadores (cm ⁻³)	E _g (eV)	ΔE _{medido} (meV)	ΔE ^{BM} (meV)	ΔE _g (meV)
160	vacío	2.1x10 ²⁰	3.39	90	340	231
160	oxígeno	5.1x10 ¹⁹	3.34	40	145	105
280	vacío	2.2x10 ²⁰	3.39	90	350	260
280	oxígeno	9.2x10 ¹⁹	3.37	70	193	123

A. Tiburcio^[49] realizó estudios equivalentes a los anteriores para películas delgadas de ZnO:In elaboradas por reacción pirolítica de un aerosol. Determinó que mediante ese proceso y usando las siguientes sales de partida ZnCl₂, Zn(CH₃COO)₂, Zn(NO₃)₂, disueltas cada una en solventes tales como etanol ó metanol, el crecimiento de películas delgadas de ZnO se realiza aceptablemente si se usa, como sal de partida, el acetato de zinc disuelto en metanol. También determinó que, para realizar el impurificamiento con In es necesario usar acetilacetato de indio disuelto en acetilacetona. Este autor encuentra que a medida que la concentración del impurificante aumenta en la solución de

partida, el desplazamiento del ancho de bandas de energías prohibidas aumenta. En la Tabla IV.4 se encuentran los valores correspondientes: concentración de portadores y ancho de bandas de energías prohibidas en función de la temperatura de sustrato y de la concentración de In en la solución de partida.

Por otra parte, al analizar la reactividad del ZnO:In (elaborado por rocío pirolítico neumático) con una capa de a-Si:H, elaborada mediante la descomposición de silano en un sistema capacitivo de RF (PECVD)^[96], A. Ortiz^[97] y colaboradores encontraron que no hay una interacción química entre los elementos constituyentes del ZnO:In con el a-Si:H; es decir, no hay difusión, hacia el interior de la capa de silicio amorfo, de In ó de Zn. Estos resultados han abierto una gran expectativa de uso del ZnO como un contacto conductor transparente en una celda solar de silicio amorfo. Trabajos posteriores realizados en el Laboratorio de Energía Solar, I.I.M.-UNAM, sobre celdas solares basadas

TABLA IV.4

Valores del ancho de banda de energías prohibidas para películas delgadas de ZnO:In elaboradas por reacción pirolítica de un aerosol^[49].

% atómico de In/Zn en la solución.	T _s (°C)	Concentración de portadores. (cm ⁻³)	E _g (eV)	ΔE ^{nm} (meV)	ΔE _{medido} (meV)	ΔE _g (meV)
6	575	1.4x10 ²⁰	3.413	328	113	215
4	525	1.0x10 ²⁰	3.381	262	81	181
2	550	7.6x10 ¹⁹	3.359	218	59	159
2	500	5.6x10 ¹⁹	3.351	178	52	127
1	550	4.3x10 ¹⁹	3.350	149	50	99
6	450	3.6x10 ¹⁹	3.346	133	46	87
1	500	2.7x10 ¹⁹	3.340	109	40	69
1	475	5.8x10 ¹⁸	3.328	39	28	11
2	450	1.7x10 ¹⁸	3.312	17	12	5

en silicio amorfo^[98,99], han demostrado que, al comparar al SnO₂:F y al ITO con el ZnO:In, usándolos como contacto conductor transparente, éste último tiende a mejorar el factor de curva de la celda aumentando la eficiencia de conversión. La causa probable es que no se tiene difusión de impurificantes hacia el silicio amorfo.

IV.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En las secciones anteriores se han proporcionado valores de los parámetros optoelectrónicos del ZnO que fueron obtenidos a través de diferentes técnicas de medición o caracterización. Las caracterizaciones más comunes son:

- Caracterización eléctrica: Medición tradicional de la resistencia del material usada comunmente para medir la resistencia superficial y la resistencia de capa o de cuadro^[100,101].
- Caracterización electrónica: Usada para medir la resistividad, movilidad de portadores y la concentración de portadores^[102,103,104,105].

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

c) Caracterización óptica: Medición tradicional de la transmitancia y reflectancia desde el UV-VIS hasta el cercano infrarrojo para conocer las constantes ópticas del material y sus posibles aplicaciones.

d) Caracterización topográfica: Observación superficial usando microscopía óptica y de barrido electrónico, medición tradicional de difracción de rayos X y medición tradicional de transmisión electrónica.

Por otra parte, las experiencias de fotoconductividad a temperatura ambiente y a presión atmosférica se pueden realizar, usando la caracterización eléctrica, sin ningún problema. El espesor de las películas delgadas se puede obtener, usando los valores de transmisión y reflexión, que se generan a través de la caracterización óptica; pero también, puede medirse directamente usando aparatos especialmente diseñados para medir espesores.

IV.8 CONCLUSIONES.

Se ha mostrado en este capítulo que las propiedades ópticas y eléctricas del ZnO en película delgada nos ofrecen una gama amplia de aplicaciones en la industria de la optoelectrónica; pero especialmente en el caso de aplicaciones fotovoltaicas, el material es muy promisorio. Diferentes investigadores han realizado numerosos estudios acerca de las propiedades ópticas y eléctricas del material en función del proceso de elaboración. El proceso de rocío pirolítico es el que ofrece la mejor alternativa de sencillez, economía y la posibilidad de elaboración de películas de ZnO en área grande. Con un simple control de parámetros de elaboración se puede producir películas con comportamiento de aislante, semiconductor y casi-metálico; pero, existe el problema de la estabilidad, a altas temperaturas (350°C-450°C), independientemente si el material es intrínseco o impurificado. Este último inconveniente ha dado la pauta, entre otros, a que se realizara el trabajo de investigación que se describe en el Cap. V.

LIBRO DE CUENTA N.º
INSTAURADO EL 10 DE MARZO

TECNOLOGÍA DE ELABORACIÓN PARA PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:F MEDIANTE ROCIO PIROLITICO

V.1 INTRODUCCIÓN.

Se ha dicho que el ZnO en película delgada es un material con un ancho de banda de energías prohibidas alrededor de 3.3 eV, posee alta transmitancia en el visible y que puede ser aplicado en dispositivos acústicos ó como un material tipo ventana en diferentes dispositivos ópticos^[6]. El material puede ser elaborado en forma pura o impurificada mediante varios procesos. En forma pura fuera de estequiometría, el material presenta buenas propiedades ópticas y eléctricas, pero, no es muy estable a altas temperaturas. Tratamientos térmicos post-depósito al material pueden aumentar la resistencia de capa hasta por factores de 1000^[8,9]. Por otra parte, el impurificamiento del ZnO con elementos tales como In, Al^[12], puede generar, películas delgadas con propiedades eléctricas más estables; pero, es muy importante elegir al impurificante que, deberá de proporcionar al ZnO, la más alta transparencia y conductividad, si es que se desea aplicar al material producido en una estructura fotovoltaica.

En este capítulo describimos la técnica usada para la elaboración de películas delgadas semiconductoras de ZnO, las características del compuesto fuente y la solución fuente, la razón por la cual se eligió al F como el impurificante para el ZnO y los parámetros de depósito.

V.2 SISTEMA DE ELABORACIÓN.

Se eligió el Proceso Rocío Pirolítico RP, para la elaboración de películas delgadas de ZnO impurificadas con flúor debido a la sencillez y la economía del proceso. Ya que el RP ha sido presentado en el Capítulo I, solamente se describirá el sistema de rocío usado.

El sistema de rocío es del tipo neumático con un proceso de sifón; es decir, se usa aire a presión para pulverizar la solución, la cual llega a la cabeza de pulverización, succionada por la diferencia de presión producido en ella. El sistema usa una cabeza de pulverización de S.S. Modelo ¼ JAU-1A de la marca Mathenson modelos 7641H los que incluyen una válvula reguladora de flujo con una capacidad de 27 l/min de aire, con una altura del líquido de 6", consume 30 ml/min. Para esa presión de aire, el ángulo de rocío es de 18° a una distancia de 12" de la cabeza. Para controlar el flujo de aire hacia la cabeza rociadora y el flujo de solución a rociar, se dispone de dos flujómetros de la marca Mathenson modelos 7641H los que incluyen una válvula reguladora de flujo con tubos : a) 605 para aire con una capacidad de 1.5 a 24 l/min con una precisión de 0.5 l/min; b) 602 para la solución con una capacidad de 2 a 20 ml/min con una precisión de 1 ml/min. El calentamiento se realiza en una tina de 5" de largo x 5" de ancho y 0.75" de altura, de acero

inoxidable, la que contiene estaño, el cuál, se funde mediante 5 calentadores tipo cartucho de 150 watts cada uno conectados todos en paralelo. Para controlar la temperatura del estaño en la tina se usa un controlador de la marca Doric modelo 125 junto con un termopar tipo K, con una precisión del 5%. Se tiene además un sistema de válvulas de solenoide que operan a 117 VAC, que permiten abrir y cerrar los flujos de aire y solución sin necesidad de mover las válvulas reguladoras en los flujómetros. Ya que el gas portador usado es aire, proveniente de una compresora común, es necesario limpiar al fluido antes de llegar a los flujómetros. Para esto se han colocado dos filtros para aire con una porosidad de $1\mu\text{m}$.

En la Fig. V.1 se muestra un diagrama esquemático del sistema de rocío pirolítico ubicado tanto en el Instituto de Investigaciones en Materiales como el del Lab. de Energía Solar, I.I.M., UNAM.

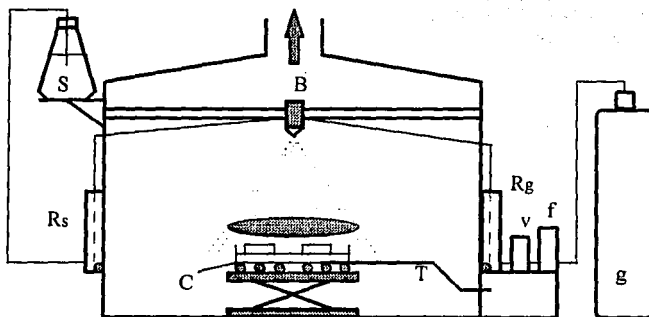


Fig. V.1 Diagrama esquemático del sistema de rocío pirolítico: Rs y Rg son los rotámetros para medir la tasa del flujo de gas (aire) y de solución, S es la solución a rociar, v es la válvula de solenoide, T el termopar de control, C los calentadores de cartucho, B la boquilla pulverizadora, f el filtro para gas y g el gas portador.

V.3 LA SOLUCIÓN FUENTE

La solución fuente a usar en la elaboración de películas delgadas mediante el proceso rocío pirolítico es primordial, ya que contribuye, en una gran parte, a fijar las condiciones de la reacción química, así mismo los procesos de depósito. Dicha elección deberá de estar sustentada en el compromiso óptimo entre el compuesto fuente y el solvente, si es que aquel no es líquido. En particular se debe de tener:

- 1) Una buena compatibilidad solvente-soluto, es decir, el solvente debe ser capaz de provocar una disociación completa del soluto.
- 2) Estabilidad química de la solución preparada a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Además, para garantizar una descomposición eficiente de la solución, la temperatura de sublimación del compuesto fuente y la temperatura de evaporación del solvente deben de ser menores que la temperatura de reacción en el proceso pirolítico.

Por otra parte, ya que el proceso rocío pirolítico se basa en la pirólisis de un compuesto disuelto en un solvente, es necesario por razones cinéticas, que el solvente sea capaz de disociar completamente al compuesto fuente y formar, únicamente, complejos hidratados de éste.

El solvente más usado en el proceso rocío pirolítico es el agua, ya que satisface las cualidades requeridas para llegar a una disociación completa de los solutos. Los alcoholes son otro tipo de solvente que han sido usados recientemente en el proceso rocío pirolítico en mezclas con agua, en donde ésta se agrega para obtener concentraciones altas del compuesto fuente, lo que permite asegurar la disociación de los solutos en una misma mezcla de disolución. El agua y los alcoholes satisfacen en general las condiciones de disociación y, la elección de uno u otro, ó una mezcla de ambos, dependerá del producto de solubilidad del compuesto fuente y el solvente.

Tomando como base el trabajo realizado por Aranovich y colaboradores^[8], Major y colaboradores^[10] y el trabajo de A Tiburcio^[9], se eligió al acetato de zinc, $Zn(CH_3COO)_2$, al que se identificará como AZ, como el compuesto fuente para elaborar al ZnO mediante el proceso de rocío pirolítico. El producto es elaborado por la compañía J.T.Backer con No.de Cat. 4296. El AZ tiene las propiedades físicas que se muestran en la Tabla V.1

TABLA V.1
Propiedades físicas del acetato de zinc.

Peso molecular	219.5
Estado físico	crisales incoloros con estructura monoclinica.
Densidad	1.735 gr/cm ³
Punto de fusión	237 °C
Solubilidad en 100 ml de solvente	31.1 gr en agua fria (20 °C)
	66.6 gr en agua caliente (100°C)
	≈ 2 gr en alcohol a temp. ambiente

De la Tabla V.1 se sabe que el AZ se disuelve tanto en agua como en alcoholes. Dado que el proceso RP requiere de compuestos volátiles para que la reacción pirolítica sea eficiente^[8,10,9], se eligieron a los alcoholes, que son más volátiles que el agua, como los solventes a usar para el AZ. En la Tabla V.2 se tienen las propiedades físicas de los alcoholes usados.

TABLA V.2

Propiedades físicas del etanol, metanol y 2-propanol.

Propiedades Físicas.	ETANOL	METANOL	2-PROPANOL
Fórmula	C_2H_5OH	CH_3OH	
Peso molecular	46.07	32.04	
Estado físico (300 °K)	líq.incoloro, volátil y flamable	líq.incoloro, volátil y flamable	líq.incoloro, volátil y flamable
Densidad (gr/cm^3)	0.789 entre 4°C y 20°C	0.791 entre 4°C y 20°C	
Punto de Fusión	-117.3°C	-97.8 °C	
Solubilidad	misma que el agua, que el ácido acético y que el metanol	misma que el agua y que el etanol	
Const.Dieléctrica	24.3 a 25 °C	32.6 a 25°C	

Ya que de la Tabla V.1 se tiene que ≈ 2 gr de AZ se disuelve en 100 ml de alcohol, se eligió una concentración 0.1M de AZ para llevar a cabo las disoluciones. Para esto se pesó, usando una balanza analítica marca Bosch Mod. S-2000 con una precisión de 0.1 mg, 2.195 gr de AZ, colocando esta cantidad en un matraz aforado de 100 ml. Posteriormente se agregó el solvente hasta aforar a 100 ml. De esta manera, la concentración de la solución es 0.1M.

Para evaluar la apariencia de las disoluciones anteriores se midió, con un fotodiodo, la transmitancia a través de la solución usando como patrón únicamente al solvente, y de aquí, se usaron los siguientes términos de calidad:

Transparente ($T_{vis} > 90\%$): Apariencia del agua sin sólidos en suspensión (agua potable de garrafones).

Casi-transparente ($75\% < T_{vis} \leq 90\%$): Apariencia del agua obtenida de la red de agua potable.

Semi-transparente ($60\% < T_{vis} \leq 75\%$): Apariencia no clara.

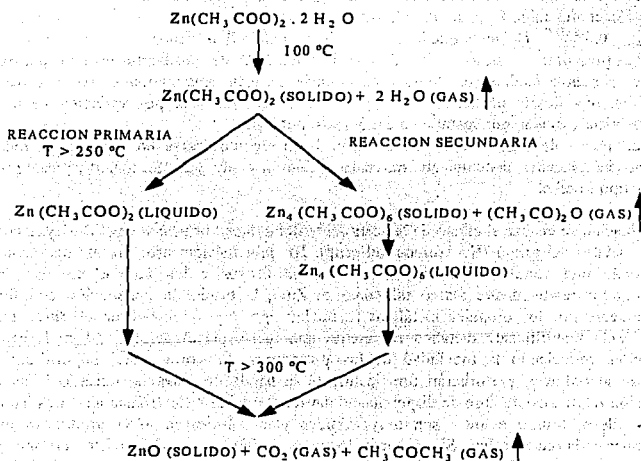
Lechosa ($T_{vis} < 60\%$): Apariencia con sólidos en suspensión.

Los resultados de las disoluciones que se hicieron con los diferentes alcoholes, en base a su apariencia, son las siguientes:

- Disolución en Etanol: La solución es de apariencia lechosa formándose precipitados de zinc $[Zn(OH)_2]$ que no se pueden disolver. Para eliminar estos precipitados es necesario agregar ≈ 2 ml de HCl ó 10 ml de Ac.Ac.(ácido acético) y restaurar el pH de la solución. Manteniendo la solución en agitación se evita la formación de precipitados. Con esto, la solución es de apariencia semi-transparente.
- Disolución en Etanol-Agua (3:1): La solución es de apariencia semi transparente existiendo precipitados de zinc. Es necesario agregar ≈ 1.3 ml de HCl ó 8 ml de Ac. para la eliminación de los precipitados. La solución hay que mantenerla en agitación para conservar una apariencia casi-transparente.
- Disolución en 2-propanol: La solución es de apariencia lechosa. No se aclara con HCl. Hay que agregar 10 ml de Ac.Ac. y mantener en agitación para conservar una apariencia semi-transparente.

- c) Disolución en 2-propanol-agua (3:1): La solución es de apariencia semi-transparente si se mantiene en agitación. Si se agrega 10 ml de Ac.Ac. la solución es completamente transparente.
- d) Disolución en metanol: La solución es de apariencia transparente. Si se deja en reposo tienden a formarse precipitados. Agregando 1 ml de Ac. se logra conservar transparente.
- e) Disolución metanol-agua (3:1): La solución es de apariencia transparente siempre y cuando se conserve en agitación; pero, si se deja reposar por más de 30 min., aparecen precipitados. Por lo tanto se requiere agregar 2 ml de Ac. para evitar dicha formación; o reducir la concentración a 0.05M.

Se usó también acetato de zinc dehidratado AZd, para prepara las soluciones, y los resultados encontrados con los diferentes solventes es parecida excepto para el metanol, ya que, con una concentración 0.1M de AZd disuelto en dicho solvente, la solución es transparente sin necesidad de agregar Ac.Ac. Dicho compuesto presenta la descomposición térmica que se representa en el siguiente diagrama ^[49], que probablemente sea la reacción que se produzca en el proceso RP.



De esta manera, en base a la disponibilidad del compuesto, se determinó usar al AZ disuelto en una mezcla metanol-agua al 3:1 en una concentración 0.05M, como la solución fuente a usar para la elaboración del ZnO sin impurificar.

V.4 EL IMPURIFICANTE.

Se ha visto que la transparencia y la conductividad en un óxido metálico se maximizarán para el impurificante que produzca la movilidad electrónica más alta; de aquí que es importante elegir al impurificante que satisfaga ese requerimiento.

A continuación y en base a las propiedades del flúor, se argumentará el por qué se le ha elegido como el elemento impurificante que producirá movilidades más altas en el ZnO que los metales del grupo III (B,Al,Ga,In,Tl).

El flúor F es un elemento que pertenece al grupo de los halógenos. Tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^5$ en forma neutra, mientras que el anión, F^- , $1s^2 2s^2 2p^6$, lo que indica que no tiene orbitales d disponibles. Su electronegatividad es $\chi_F = 4.1$ ($\chi_{Zn} = 1.2$; $\chi_O = 3.45$)^[18] y tiene una baja polarizabilidad del anión F ($p_F = 25.8$ $p_O = 30.0$)^[18]. Debido a estos valores, tiene un bajo carácter covalente; presenta una baja energía de disociación de la molécula F-F (37.8 Kcal/mol) que implica una alta estabilidad termodinámica y alta entalpía de formación de fluoruros. Debido a su volumen atómico pequeño presenta una alta densidad de carga.

El radio iónico del anión F es de $R_F = 1.44\text{Å}$ (el del anión O^{2-} es $R_O = 1.47\text{Å}$ y el del catión Zn^{2+} es de $R_{Zn} = 0.8\text{Å}$)^[18]. Debido a que los aniones de oxígeno y flúor tienen casi el mismo tamaño y a que ambos presentan el mismo número de coordinación (NC=6), la sustitución flúor por oxígeno y viceversa ocurre fácilmente. Como consecuencia de esta sustitución se tiene, entre otros fenómenos, una descompensación de carga, la cual se restablece por variación de la carga catiónica inicial, o bien, por sustitución catiónica simultánea.

Desde un punto de vista estructural, el anión F puede localizarse en sitios de la red o en posiciones intersticiales, tiene una alta movilidad debido a su alto carácter iónico y puede producir defectos tipo Frenkel.

A continuación se analiza el efecto de la sustitución del oxígeno por flúor en el ZnO y se compara con los metales del grupo III. Átomos del grupo III, presumiblemente, son átomos donadores, produciendo una conductividad tipo-n, cuando substituyen a los átomos de zinc. En un semiconductor relativamente iónico tal como el ZnO, la banda de conducción está formada principalmente por los orbitales metálicos (orbitales tipo d para el zinc en el ZnO). De esta manera, cada impurificante metálico representa una fuerte perturbación local en la banda de conducción, reduciendo la movilidad de los portadores. Por otra parte, impurificantes que substituyan al oxígeno, perturbarán principalmente la banda de valencia, dejando la banda de conducción relativamente libre de dispersiones con una movilidad electrónica alta. Los halógenos pesados: cloro, bromo e yodo, son muy grandes y si substituyen al O producirán grandes distorsiones en la red cristalina. Sin embargo, los iones de flúor son casi del mismo tamaño que los iones de oxígeno, por lo cual se puede predecir que producirá una conductividad tipo-n manteniendo una movilidad electrónica alta en el ZnO. Una segunda desventaja de los elementos del grupo III es que, en una celda solar basada en silicio amorfo (a-Si), estos pueden impurificar al material, degradando la eficiencia de la celda durante la elaboración de ésta o durante su uso; por lo tanto se debe de elegir un impurificante para el ZnO que no sea eléctricamente activo en a-Si. El flúor satisface estas condiciones y puede ser el impurificante ideal para el ZnO, generándose así

al material ZnO:F, que puede ser un buen contacto conductor transparente para una estructura fotovoltaica.

V.5 LA SOLUCIÓN IMPURIFICANTE.

Es necesario seleccionar al compuesto que proporcionará a los iones de F, en base a que se llevará a cabo una reacción pirolítica, para realizar la impurificación desde las soluciones de partida. Esta condición aunada a la económica nos limita a tres compuestos: el ácido fluorhídrico, el fluoruro de amonía y el bifloruro de amonía. Sus propiedades físicas se muestran en la Tabla V.3.

TABLA V.3

Propiedades físicas del ácido fluorhídrico, fluoruro de amonía y bifloruro de amonía.

Propiedades físicas	Ácido fluorhídrico	Fluoruro de amonía	Bifloruro de amonía
Fórmula	HF	NH ₄ F	NH ₄ HF ₂
Peso molecular	20.01	37.04	57.04
Estado físico	líquido	cristales sin color	cristales sin color
Densidad	0.987	1.009	1.5
Punto de fusión	- 83.1 °C	sublima	125.6 °C
Punto de ebullición	19.54 °C	-----	-----
Solubilidad en 100ml de: Agua fría	∞	100 gr a 0°C	Muy soluble
Agua caliente	Muy soluble	Se descompone	Muy soluble
Alcohol	-----	Soluble	Ligeramente soluble.

Ya que los tres compuestos muestran características de solubilidad aceptables para su uso en el proceso RP, la elección del fluoruro de amonía (al que simbolizaremos por FA) como el compuesto impurificante se basó en que muestra características corrosivas mucho menores que los otros dos, por lo que su manejo es menos riesgoso. Ya que la cabeza rociadora estará sujeta a compuestos químicos, debemos elegir los menos corrosivos para evitar deterioramiento en ésta y garantizar la uniformidad del cono de rocío. Se usó fluoruro de amonía de la marca J. T. Backer No. Cat.0698.

La concentración atómica del impurificante con respecto a la solución fuente, elegida como 0.1M, fue calculada de la siguiente manera: ya que la concentración para el AZ es 0.1M, es decir, en la solución hay 6.02×10^{22} moléculas de AZ (de la fórmula química del AZd tenemos que la cantidad de moléculas en la solución es la misma que el número de átomos de Zn en ella), entonces un X% de moléculas de esa solución estará dado por $6.022X \times 10^{20}$ moléculas. Por lo tanto, si se desea preparar una solución de AZd = 0.1M a la que se le agregará un compuesto impurificante cuya cantidad de moléculas represente un porcentaje de las del AZ, entonces la cantidad M de gramos del impurificante a agregar, estará dada por

$$M(\text{gr}) = PM(\text{Im}) \times 6.022 \times 10^{20} / N_o,$$

donde $PM(\text{Im})$ es el Peso molecular del impurificante que se agregará a la solución 0.1M de AZ en un porcentaje X% y N_o el número de Avogadro ($N_o = 6.02 \times 10^{23}$).

De la fórmula química del FA tenemos que, el número de átomos de F que hay en una solución es igual al número de moléculas, por lo cual, la razón atómica F/Zn que habrá en una solución es igual al porcentaje molecular FA/AZ de la misma.

V.6 EL SUBSTRATO

Considerando que el material a elaborar tendrá aplicaciones fotovoltaicas como un contacto conductor transparente ó como una capa ventana, entonces es necesario determinar el tipo de substrato adecuado para tales aplicaciones.

Desde un punto de vista óptico, el vidrio, es un material que satisface los requerimientos de alta transmitancia en el visible ($T > 90\%$) que es la región de trabajo de las celdas solares y presenta un potencial alto de aplicación como substrato para ellas. Por otra parte, su transparencia permite realizar, en las estructuras vidrio-película, estudios ópticos que proporcionen las propiedades ópticas de la película depositadas sobre ellos. El único requisito que hay que tener presente es la temperatura de trabajo de éstos. Se debe de evitar trabajar a temperaturas elevadas (mayores de 500°) para evitar la difusión de los alcalinos Na y K que provienen del vidrio⁴⁹¹.

Por otra parte, es importante estimar la razón de crecimiento de las películas a elaborar y, para realizar dicha estimación, de manera burda, se hizo uso del hecho de que el ZnO tiene un índice de refracción menor al del Si ($n \approx 3.85$), presentando colores de reflexión que son proporcionales al espesor. Para realizar la estimación de la razón de crecimiento se usaron substratos de silicio monocristalino y la tabla de colores de reflexión, para el SiO_2/Si , dada en la referencia [107]. De esta manera y observando el color de la reflexión que se tiene mientras crece el ZnO sobre el Si, se estimó el espesor en función del tiempo de depósito. Posteriormente el espesor fue medido con un aparato de la marca Tencor Instruments Mod. Alpha-Step 100 con una precisión en la mínima escala de 50Å

Los substratos usados fueron portaobjetos de la marca Madesa los cuales fueron cortados a un tamaño de 1.0cm x 1.5cm. Posteriormente se limpiaron siguiendo un procedimiento estándar:

- 1) Inmersión en una solución detergente y agitación ultrasónica.
- 2) Enjuague por inmersión en agua destilada y agitación ultrasónica.
- 3) Inmersión en Tricloroetileno y agitación ultrasónica.
- 4) Enjuague en agua destilada y agitación ultrasónica.
- 5) Inmersión en acetona y agitación ultrasónica.
- 6) Enjuague en agua des-ionizada y agitación ultrasónica.
- 7) Inmersión en metanol, y al momento de usarse, eliminación del metanol mediante aire limpio a presión.

V.7 LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO

Los parámetros de depósito a controlar son: concentración molar del compuesto fuente y la temperatura de la solución, gas portador y su presión, distancia boquilla rociadora-substratos, tasa del flujo de gas, tasa del flujo de solución, temperatura de substrato y tiempo de depósito.

-Concentración molar: Para garantizar una disolución completa del compuesto fuente (soluto) en el solvente se fijó la concentración a 0.05M manteniéndola a temperatura ambiente. El solvente usado fue una mezcla de metanol absoluto de la marca J.T.Backer No.Cat.9070 y agua desionizada en la proporción 3:1.

-Gas portador: Se usó aire como gas portador ya que la reacción pirolítica, que se llevará a cabo a presión atmosférica, no requiere de la existencia de atmósferas inertes o reductoras para controlar la reacción.

-Presión del gas portador: La presión de trabajo del gas portador está limitada por el diseño geométrico de la boquilla rociadora. Se encontró que trabajando a una presión de 40 psi, la forma del cono del aerosol es uniforme hasta una distancia de 35 cm y que para una tasa de flujo de aire de 14 L/min (medido con un rotámetro), la tasa máxima de solución es de 25 ml/min.

-Distancia boquilla-substratos: Ésta fue mantenida constante a un valor de 30 cm ya que a esta distancia, el área abarcada por el cono del aerosol es uniforme (aproximadamente de 12 cm²).

-Tasas de flujo de gas y de solución: Considerando los resultados de Aranovich y colaboradores^[M] el flujo de gas se mantuvo a 10 l/min y el de la solución a 16 ml/min.

-Temperatura de substrato: Ésta se varió desde 300 °C hasta 500 °C en pasos de 25 °C.

-El tiempo de depósito se varió dependiendo de las condiciones de crecimiento de la película con respecto a los parámetros de depósito anteriores. Lo que se fijó realmente fue el espesor del material, con un valor aproximado de 0.2µm.

-Razón atómica del impurificante: Se trabajó con varias razones atómicas del impurificante F al Zn, en la solución de partida: desde 0.1 a 1.2.

V.8 EQUIPO USADO EN LA CARACTERIZACIÓN.

Las muestras elaboradas fueron sometidas a las caracterizaciones estructural, óptica y eléctrica. Para realizar tal actividad se han usado una serie de equipos que a continuación se describen:

Caracterización estructural:

-Microscopio metalúrgico marca Olympus modelo Vanox-T-AH-2, con amplificación hasta 500X

-Microscopio de barrido electrónico marca Jeols modelo T-20

-Equipo de Rayos X marca SIEMENS modelo D-500; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

Caracterización óptica:

-Espectrofotómetro de doble haz marca Shimadzu modelo UV-365 con una precisión en λ de $\pm 10.0 \text{ nm}$ en la región 190-2500 nm ; y en T de $\pm 0.5\%$

-Elipsómetro marca Gaertner modelo L117

-Medidor de espesores marca Tencor Instruments modelo Alpha Step-100 con una precisión en la escala de 5000Å de $\pm 50\text{Å}$.

Caracterización eléctrica:

-Picoamperímetro-Fuente de voltaje marca Hewlett-Packard Modelo 4140B

-Electrómetro marca Keithley modelo 619

-Fuente de voltaje programable marca Keithley Modelo 230

-Electroimán marca Al pha Scientific modelo 4600

-Gaussmetro marca Walker Scientific Inc. modelo MG-4D con una precisión de $\pm 1\%$ de la lectura.

V.9 CONCLUSIONES.

Hemos visto que las propiedades químicas de los compuestos en el proceso RP determinan las condiciones de la reacción pirolítica. En el presente trabajo, las características químicas del compuesto ZA, del impurificante FA y de los solventes determinaron la solución fuente que se usó en la elaboración de las películas delgadas de ZnO. Por consiguiente, la solución fuente para la elaboración del ZnO sin impurificar se formó usando una concentración al 0.05M de AZ disuelto en una mezcla 3:1 de metanol-agua. La impurificación se realizó, agregando a la solución de partida, un cierto porcentaje molecular de FA. Con dichas soluciones y usando los parámetros de depósito mencionados anteriormente, se elaboraron películas delgadas de ZnO sin impurificación e impurificadas con F. Se calculó para cada condición de depósito la razón de crecimiento y con este valor se elaboraron muestras con un espesor del orden de 0.2 μm . En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones ópticas y eléctricas.

CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se reporta la caracterización optoelectrónica y estructural de las películas elaboradas mediante el proceso de rocío pirolítico de ZnO y ZnO:F. Se muestran los resultados concernientes a la microestructura (orientación cristalográfica, tamaño de grano), composición, propiedades ópticas (transmisión, reflexión, índice de refracción y coeficiente de absorción), y propiedades eléctricas (conductividad, movilidad y concentración de portadores). Se discuten las propiedades optoelectrónicas en función de los parámetros de depósito.

VI.1 RAZÓN DE CRECIMIENTO.

La cinética de crecimiento de una película delgada mediante el proceso RP depende fuertemente de los parámetros de depósito, tales como: la tasa del flujo del gas portador (aire), la tasa del flujo de la solución, la temperatura de sustrato T_s , el tipo de solvente empleado y de la solución de partida. Al investigar el efecto de la tasa del flujo de aire sobre la calidad óptica de la película, para una T_s fija a 400°C y una tasa de flujo de solución de 16 ml/min, se encontró que, la razón de crecimiento es mayor para flujos de aire pequeños (4 l/min) que para flujos de aire altos (10 l/min), pero, la calidad óptica del material en esos casos es mala (películas blanquecinas). En general se encontró que tasas de flujo de aire grandes generan películas de calidad óptica aceptable.

Para conocer si la reacción pirolítica es térmicamente activada, se analizó la razón de crecimiento del ZnO sin impurificar en función de la T_s , manteniendo constantes a las tasas de flujo de aire y solución en 10 l/min y 16 ml/min, respectivamente. En la Fig. VI.1 se muestra la evolución del espesor en función de la T_s . En ella se puede notar que la razón de crecimiento decae bruscamente con T_s y tiende a una constante. Este fenómeno puede ser debido a que, a mayor temperatura, la cantidad de material que llega al sustrato es menor, ya que el solvente se evapora antes de llegar al sustrato y puede ser arrastrado, fuera de la zona de depósito, por la dinámica del flujo del gas portador y por el sistema de extracción. Estos resultados están en concordancia con los resultados reportados por Aranovich y colaboradores^[8] (en el presente trabajo se usaron los mismos parámetros de depósito), en donde ellos encuentran una disminución en la razón de crecimiento conforme aumenta la temperatura de sustrato. El mismo comportamiento es reportado por Eberspacher y colaboradores^[81] cuando compararon la razón de crecimiento del ZnO elaborado por RP, usando como fuente AZ, sobre vidrio y sobre InP, argumentando estos últimos que la razón de crecimiento de la película, sobre el vidrio está controlada por la dinámica del gas y las gotas del rocío; pero, estos resultados no están de acuerdo con los resultados observados para el ZnO elaborado por Piroso^[49], ZnO elaborado por CVD^[108], y los que se han observado para el SnO₂ elaborado por RP^[109,110]. Ya que en el proceso RP existe la posibilidad de tener un crecimiento que esté dominado por un depósito por vapor químico, uno puede esperar, de acuerdo con lo reportado por J.M.Blocher^[111], que la reacción pirolítica en la superficie generalmente dependa fuertemente de la temperatura del sustrato, y que sea una función de la presión parcial de los reactantes y de los productos de reacción en la superficie.

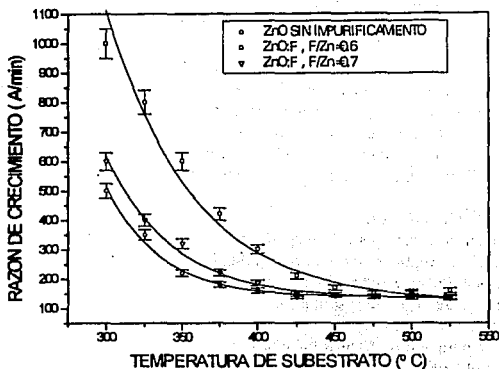


Fig. VI.1 Razón de crecimiento para películas de ZnO sin impurificación y con razones de impurificación F/Zn, en la solución de partida, de 0.6 y 0.7

Por este hecho, se puede establecer la relación familiar de Arrhenius entre la razón de crecimiento G y la temperatura, mediante la expresión:

$$G = G_0 \exp(-E/kT)$$

donde E es la energía de activación del proceso y el factor G_0 dependerá de las tasas del flujo de gas y de solución.

Existe una discrepancia entre los resultados que se reportan en el presente trabajo con el crecimiento esperado. Además, como se observó que a mayor temperatura, el solvente del aerosol se evapora antes de llegar al sustrato, formándose un gas que es arrastrado tanto por el flujo de aire del gas portador y el sistema de extracción, y por consecuencia, la cantidad de materia que llega al sustrato es menor para temperaturas altas que para temperaturas bajas, se decidió entonces analizar la razón de crecimiento para tasas de flujo del gas portador bajas. Para esto se eligió la tasa de flujo mínima que permite tener un aerosol fino con una tasa de solución de 5 ml/min. La tasa del flujo de aire así determinada fue de 5 l/min. y la temperatura de sustrato se varió en el mismo intervalo. Se usó un tiempo de depósito de 10 min. y se midió el espesor de cada película. Los resultados obtenidos fueron similares a los anteriores. Teniendo esto, se decidió aumentar la concentración molar de la solución de partida hasta 0.2 M y se elaboraron otras muestras bajo las condiciones anteriores. Se encontró que a medida que aumenta la T_s , el espesor del material aumenta. Esto se pone de manifiesto en la Fig. VI.2. En dicha gráfica podemos notar que existe una porción de la gráfica, para temperaturas entre 300°C y 425°C, en la

cuál el crecimiento de la película corresponde a una relación de la forma $\text{Ln}G = A - B/T$, indicando la característica de una razón de crecimiento que está controlado cinéticamente^[111].

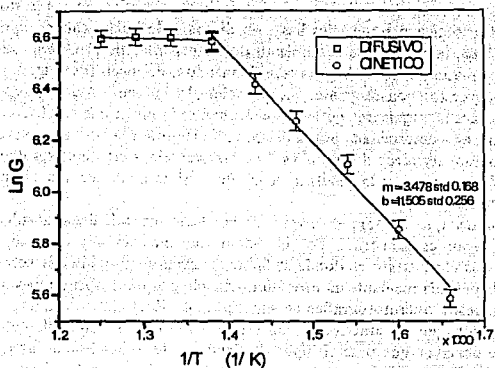


Fig. VI.2 Razón de crecimiento para películas delgadas de ZnO sin impurificar usando los siguientes parámetros: $F_g=5$ l/min, $F_s=5$ ml/min y tiempo de depósito de 10 min.

Para $T_s > 425^\circ\text{C}$, se observa el crecimiento casi independiente de la temperatura. En este caso se puede inferir que la interdifusión de los reactantes y los productos de la reacción en su fase gaseosa se ven limitados, la concentración de los reactantes y los productos de la reacción en la superficie tienden juntos a un equilibrio y el proceso se hace menos dependiente de la temperatura y se dice que esta limitado por difusión^[111]. De este resultado se puede afirmar que el crecimiento del ZnO sobre vidrio, mediante el proceso RP, depende fuertemente de la concentración molar de la solución fuente y de los parámetros de depósito.

VI.2 MICROESTRUCTURA

Para analizar la textura de las películas delgadas de ZnO se usó microscopía electrónica de barrido, y para el análisis de orientación cristalográfica y determinación del tamaño de grano se usó difracción de rayos X.

VI.2.1 Análisis superficial.

Para realizar este análisis se procedió a elaborar varias películas de ZnO, sin impurificar, manteniendo constantes las tasas de flujo de gas y de solución en 10 l/min y 16 ml/min respectivamente. La temperatura de sustrato se varió desde 300°C hasta 450°C en pasos de 25°C . Los tiempos de depósito se fijaron de tal manera que el espesor de las películas fueran del

orden de 0.2 μm . Se prepararon las muestras para microscopía de barrido electrónico por el proceso estándar y se tomaron microfotografías de la superficie de cada muestra. En la Fig.VI.3 estan un conjunto de fotografías para las diferentes Ts. En ella se puede notar que la superficie del material está formado por discos ó “donas” distribuidas al azar. La densidad de estos discos disminuye conforme aumenta Ts, existiendo una temperatura crítica de sustrato, mayor que 425°C, para la cual se obtienen superficies lisas, sin discos y de buena calidad óptica. Abajo de ésta temperatura crítica, la cinética de crecimiento de las películas de ZnO debe ser el resultado neto de 4 procesos: aplastamiento de la gota transformándose en disco (ver Fig.VI.3-h), reacción pirolítica de los compuestos constituyentes, evaporación del solvente usado y repetición de los procesos anteriores para las siguientes gotas. Es claro que cada disco que se observa corresponde a una gota y su forma esta determinada por la dinámica de la gota que llega al sustrato, la energía superficial y los procesos térmicos debido a Ts. Las características estructurales dependerán de la movilidad lateral de las gotas y la cinética de unión y sinterizado de los discos traslapados convertidos en cristales.

A medida que Ts aumenta, se evapora el solvente de las gotas antes de llegar al sustrato. De ésta manera, parte del vapor es arrastrado por el sistema de extracción y el resto, en forma de precipitado, viaja hacia el sustrato en donde se funde, se evapora y se difunde sobre la superficie de éste, creciendo la película mediante un proceso dominado por un depósito por vapor químico.

En la Fig.VI.4 se muestra microfotografías de superficies de ZnO elaboradas usando las mismas tasas de gas y solución que las anteriores, con una Ts=450°C pero con diferentes tiempos de depósito. Se puede observar que para tiempos de depósito de 1,2 y 3 min, las películas tienen sobre su superficie los discos típicos que se forman debido al aplastamiento de las gotas. Aunque Ts \geq 425°C la formación de estos discos puede deberse a que en el momento de iniciar el depósito, el rocío enfría al sustrato (debido a las tasas del flujo de solución y de gas), cayendo a temperaturas en donde el crecimiento de la película es dominado por las gotas que arriban al sustrato. Pero, conforme transcurre el tiempo, el sustrato tiende a adquirir la temperatura de trabajo fijada por el controlador, y entonces, el proceso de crecimiento es dominado por un depósito por vapor químico. Lo anterior se deduce debido a la superficie lisa que se muestra en las fotografías e,f,g y h de la Fig. VI.4.

VI.2.2 Orientación Cristalográfica

Se estudió la orientación cristalográfica en función de la temperatura de sustrato para películas delgadas de ZnO sin impurificar del mismo espesor. La Fig.VI.5 muestra los diagramas de difracción para 5 películas. En ella se puede notar la evolución de la intensidad de los diferentes picos de difracción, observándose que la orientación cristalográfica se ve afectada por la temperatura de sustrato.

A fin de examinar el grado de orientación preferencial de los granos cristalinos, se analizó la razón entre las intensidades de los picos en cada uno de los difractogramas mediante la relación definida por Foster^[112] como

$$R = \log_{10} I_{(hkl)} / I_{(hkl)}$$

donde R es el factor de orientación preferencial, $I_{(hkl)}$ la intensidad normalizada de la línea de difracción (hkl) y $I_{(hkl)}$ la intensidad normalizada de la línea de difracción (hkl) en base a la cual se

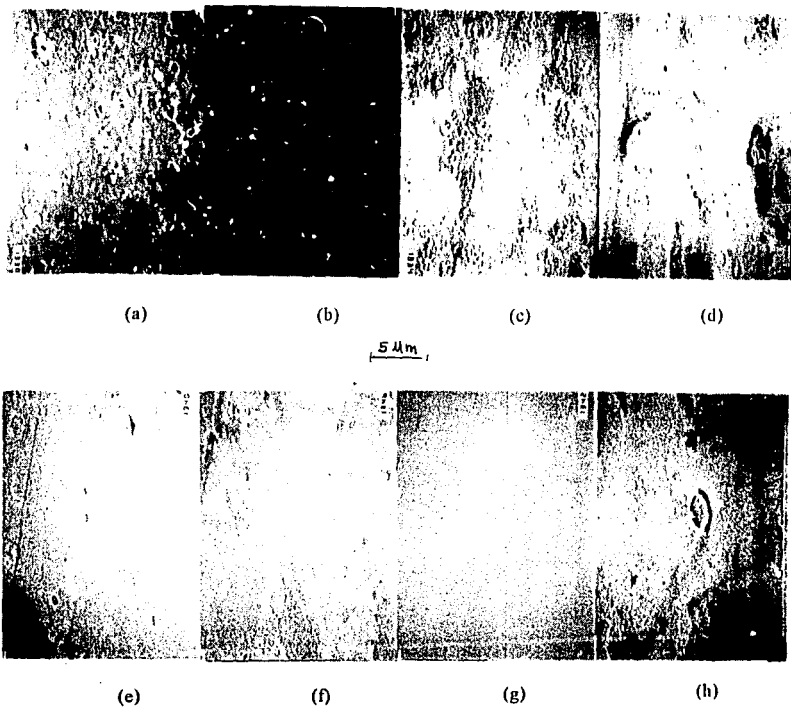


Fig. VI.3 Microfotografías de la superficie de las películas de ZnO elaboradas con un tiempo de depósito de 10 min y diferentes temperatura de sustrato: En (a) 320°C, (b) 340°C, (c) 360°C, (d) 380°C, (e) 400°C, (f) 420°C, (g) 440°C y (h) 420°C.

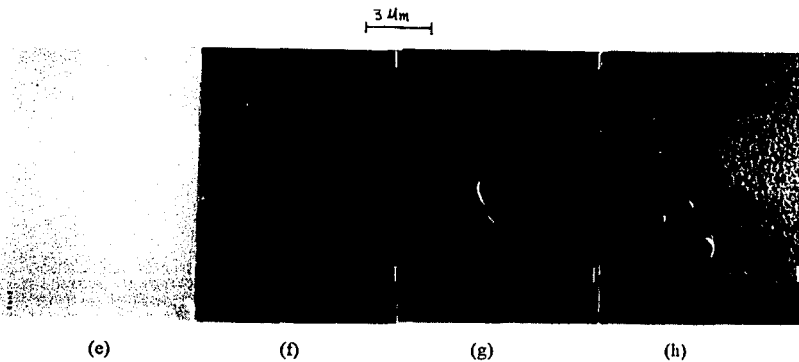
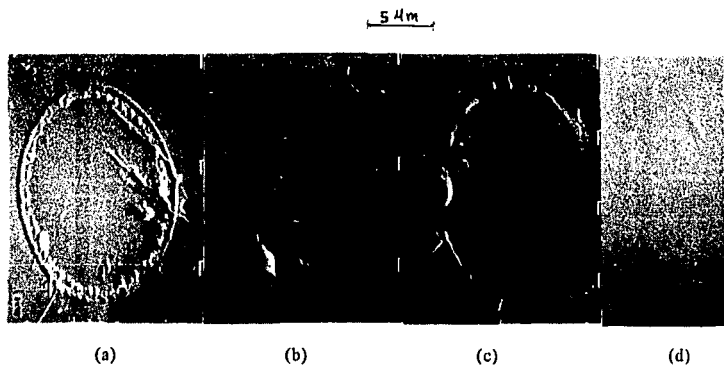


Fig. VI.4 Microfotografías de la superficie de películas de ZnO elaboradas a una $T_s=450^\circ\text{C}$ y diferentes tiempos de depósito. En (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 5 min, (f) 10 min, (g) 20 min y (h) 30 min.

hace la comparación. Para obtener este factor es necesario normalizar la intensidad de los picos de cada patrón de difracción. Esto se realiza al tomar como unidad de referencia el pico de mayor intensidad de cada difractograma. De esta manera, las intensidades de cada pico de un mismo espectro se expresan como una fracción de la amplitud del pico de mayor intensidad. Después, se compara cada espectro con aquel normalizado para polvos de ZnO , tomados de la ficha 36-1451 ASTM-JCPDS. Las razones de intensidades entre los picos de un espectro normalizado y los picos del de polvos, se normalizarán uno a uno para realizar la comparación. De esta manera se puede seguir la evolución del grado de orientación cristalográfica de las diferentes películas.

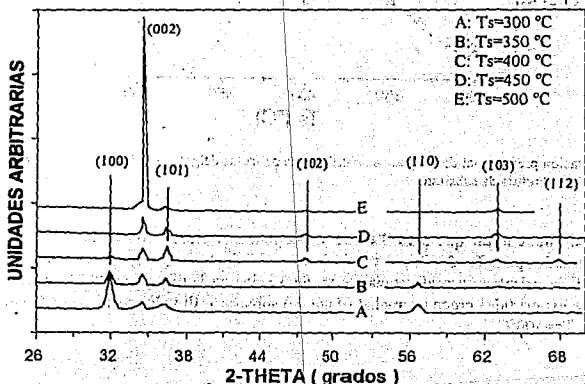


Fig. VI.5: Diagramas de difracción para el ZnO sin impurificar. Se observa la influencia de la temperatura del sustrato.

Ya que el ZnO cristaliza en la estructura de la wurtzita, cuyo eje C es perpendicular al plano de la base (plano (002) de la estructura), entonces, un método para determinar la posición relativa del eje C con respecto al sustrato consiste en calcular la razón entre la intensidad normalizada de cada pico y la intensidad normalizada del pico correspondiente a la dirección (002). La Fig. VI.6 muestra la evolución de cada razón en función de la temperatura de sustrato para las direcciones de interés.

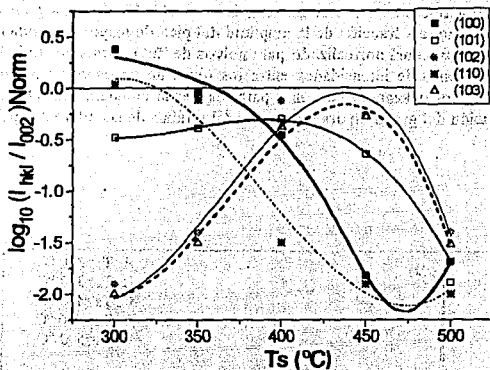


Fig. VI.6: Orientación preferencial de los granos cristalinicos de películas delgadas de ZnO sin impurificar. El efecto de la Temperatura de sustrato.

De la figura se puede notar que para $T_s \leq 400^\circ\text{C}$ las películas crecen con orientación cristalina al azar, predominando, para $T_s = 300^\circ\text{C}$, el crecimiento en la dirección (100) con respecto a la (002). Para $T_s > 400^\circ\text{C}$ la orientación preferencial se ve favorecida en la dirección (002), lo que significa que el eje C de los cristales crece normal al plano del sustrato. El valor máximo de R encontrado fue de -2 para $T_s = 500^\circ\text{C}$.

VI.2.3 Orientación Cristalográfica para Películas de ZnO:F

Para analizar el efecto de la impurificación en las películas de ZnO sobre las características cristalográficas, se eligió como temperatura de sustrato a 300°C , manteniendo constantes las tasas de flujo de gas y solución en 10 l/min y 16 ml/min respectivamente. Se usó fluoruro de amonio, NH_4F , como compuesto impurificante en la solución de partida con concentraciones atómicas de F a Zn de 20%, 40%, 60% y 80%. En la Fig.VI.7 se muestran los espectros de difracción para las películas elaboradas con esas condiciones y se incluye también el diagrama de difracción de una película de ZnO sin impurificar, elaborada en las mismas condiciones. En dicha figura se puede notar que la intensidad del pico (100) en la película sin impurificar se pierde a medida que se aumenta la concentración de flúor en la solución, notándose claramente que la intensidad de los demás picos decrecen también. De esto se puede deducir que el tamaño de los granos cristalinicos disminuye a medida que se aumenta la concentración de flúor en la solución, para esa temperatura de sustrato.

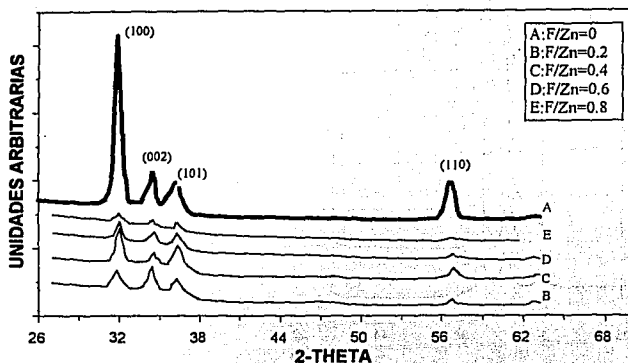


Fig.VI.7 Diagramas de difracción de películas de ZnO:F elaboradas a una $T_s=300^\circ\text{C}$ usando diferentes concentraciones de F en la solución de partida.

Este comportamiento se puede deber a que para esa temperatura de sustrato, la reacción pirolítica de la solución no se realiza eficientemente y se tiene una incorporación en la película de hidróxidos de zinc y/o a que, al aumentar la concentración de NH_4F en la solución de partida, se esté propiciando la formación de otro compuesto que, a esa temperatura, compita con la formación del ZnO. Para corroborar lo anterior, se eligió una razón de impurificación $\text{F}/\text{Zn}=0.8$ en la solución de partida y se varió la temperatura de sustrato desde 300°C hasta 450°C en pasos de 25°C . Los espectros de difracción para dichas películas se muestran en la Fig.VI.8. En ellas se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, $T_s \geq 425^\circ\text{C}$, las películas muestran mejores características cristalinas dado que se tiene un crecimiento preferencial en la dirección (002), lo que indica que la película crece con el eje C perpendicular al plano del sustrato. Esto demuestra que la temperatura del proceso es determinante en el crecimiento del material ya que aumenta la movilidad de las gotas sobre el sustrato permitiendo un reacomodo cristalino preferencial y una descomposición pirolítica eficiente.

Ahora bien, se analizó el crecimiento preferencial para una $T_s=425^\circ\text{C}$ variando la concentración de F en la solución de partida, usando razones de impurificación de $\text{F}/\text{Zn}=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$.

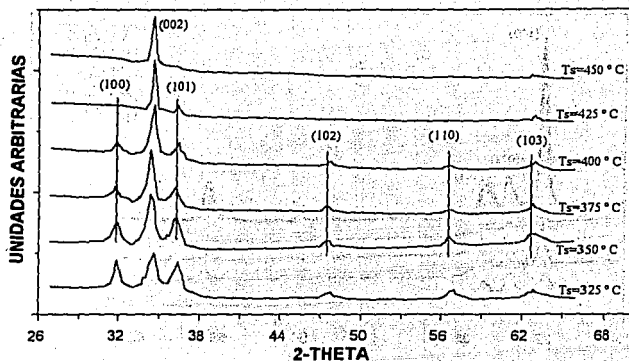


Fig. VI.8 Efecto de la temperatura de sustrato en los diagramas de difracción para películas de ZnO:F elaboradas con una concentración de F/Zn = 0.8 en la solución de partida.

Los espectros de difracción correspondientes se muestran en la Fig. VI.9. En ellos se puede notar que en efecto, para esa temperatura de sustrato, las películas crecen con el eje C perpendicular al plano del sustrato, es decir, las películas tienen un crecimiento preferencial independientemente de la razón de concentración de F con respecto al Zn en la solución de partida; pero, se observa en los espectros una sensible disminución en la intensidad del pico de difracción sobre todo en la muestra F/Zn= 1, que indica, una disminución en el tamaño de grano cristalino del material. Este fenómeno puede estar asociado con la hipótesis de la formación de otro compuesto, lo que se discutirá posteriormente.

VI.2.4 Tamaño de grano cristalino.

El tamaño de grano cristalino D se puede encontrar mediante los difractogramas de rayos X y usando la conocida relación de Scherrer

$$D = 0.9\lambda / L \cos \theta,$$

en donde λ es la longitud de onda de la radiación, que en el presente caso tiene un valor de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, L es el semiancho del pico medida a la mitad de su intensidad y θ el ángulo de difracción. Ya que los difractogramas presentan varios picos de difracción, entonces el tamaño de grano cristalino se calcula considerando la contribución relativa de cada pico.

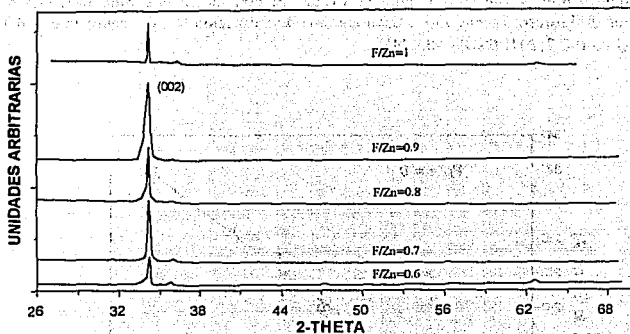


Fig. VI.9 Diagramas de difracción para películas de ZnO:F elaboradas a una $T_s=425^\circ\text{C}$ con diferentes concentraciones de F en la solución de partida.

i) **Efecto de la Temperatura de sustrato:** Para analizar el efecto de la temperatura de sustrato sobre el tamaño de grano cristalino en las películas delgadas de ZnO sin impurificar, se ampliaron los difractogramas de difracción de la Fig. VI.7, para los valores de 2θ en los que se presentan los picos de mayor intensidad. En la Fig. VI.10 se muestra el comportamiento del tamaño de grano cristalino en función de la temperatura de sustrato. En ella se observa que el tamaño de grano crece conforme T_s aumenta, observándose un comportamiento "casi" lineal, correspondiendo el mayor tamaño de grano para la película elaborada con $T_s=500^\circ\text{C}$, que además presenta un crecimiento preferencial en la dirección (002).

ii) **Efecto de la concentración de flúor:** Para analizar el efecto de la concentración de F, en la solución de partida, sobre el tamaño de grano cristalino para las película de ZnO impurificadas, se eligió como temperatura de sustrato $T_s = 425^\circ\text{C}$ ya que para temperaturas mayores de 400°C se obtiene la tendencia de un crecimiento preferencial. La muestra sin impurificación elaborada a esa temperatura muestra un tamaño de grano $D=265 \text{ \AA}$. Se obtuvieron los patrones de difracción (ver Fig. VI.9) y se ampliaron las regiones de los difractogramas en la posición de interés y a partir de ellos se midió el tamaño de grano.

Al graficar el tamaño de grano con respecto a la razón de impurificación F/Zn en la solución de partida (ver Fig. VI.11), se puede notar, lo que se había supuesto cuando se analizó la Fig. VI.9, que el tamaño de grano decrece conforme la razón de impurificación aumenta. Esto permite inferir

que a medida que aumenta la concentración de NH_4F en la solución de partida, se inhibe el crecimiento del tamaño de grano cristalino para el ZnO debido probablemente a la formación de otro compuesto que ya fué considerado en VI.2.3. El compuesto que probablemente se este formando es el fluoruro de zinc ZnF_2 , cuya entalpia de formación ^[106] es menor que el del ZnO ($\Delta\text{H}_f^\circ[\text{ZnF}_2] = -182.7$; $\Delta\text{H}_f^\circ[\text{ZnO}] = -83.24$).

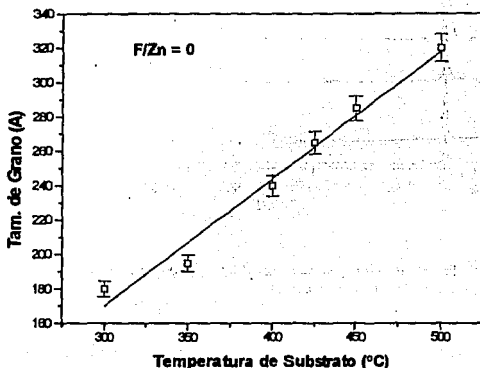


Fig.VI.10 Efecto de la temperatura sobre el tamaño de grano cristalino para películas de ZnO sin impurificar ($\text{F}/\text{Zn}=0$).

Por otra parte, ya que la energía de enlace para la molécula F-Zn es mayor que la de la molécula O-Zn (88 y 67.9 kcal/mol, respectivamente)^[106], la formación de la molécula F-Zn se ve favorecida; por lo que, al aumentar la concentración de NH_4F en la solución de partida, el número de enlaces F-Zn aumenta, lo que implica una competencia en el crecimiento entre el ZnO (estructura cristalina hexagonal) y el ZnF_2 (estructura cristalina monoclinica); y de aquí, la posible causa por la que el tamaño de grano cristalino del ZnO disminuya conforme aumenta la razón F/Zn en la solución de partida. Se deberá de hacer estudios pertinentes para determinar la validez de esta hipótesis.

iii) Efecto de la T_s para una concentración de F fija: De los resultados anteriores se eligió una concentración $\text{F}/\text{Zn} = 0.7$ para analizar el efecto de la T_s sobre el tamaño de grano cristalino. Los resultados se muestran en la Fig. VI.12. Se puede notar el crecimiento casi lineal del tamaño de grano con respecto a la temperatura de sustrato, corroborando el tipo de crecimiento que fue observado para las películas de ZnO sin impurificar.

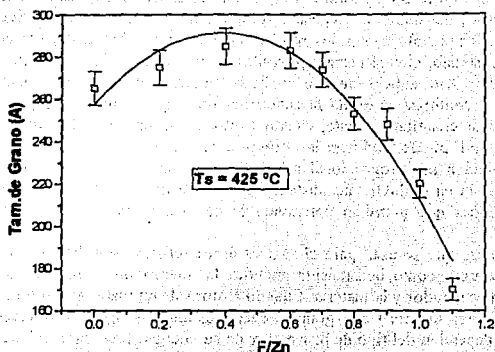


Fig. VI.11 Efecto de la concentración de flúor en la solución de partida sobre el tamaño de grano cristalino para una temperatura de sustrato de $425^\circ C$.

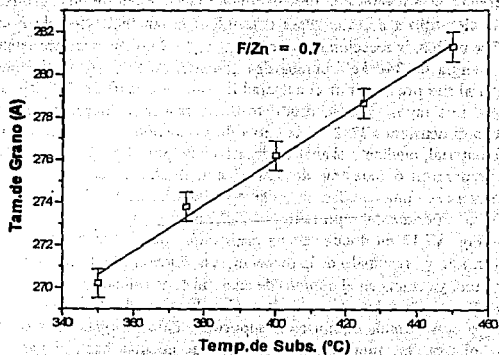


Fig. VI.12 Efecto de la temperatura de sustrato sobre el tamaño de grano para películas de $ZnO:F$ usando una concentración de $F/Zn = 0.7$ en la solución de partida.

VI.3 CONCENTRACIÓN DE FLÚOR.

Se ha propuesto la incorporación de flúor a las películas delgadas de ZnO con el objeto de reducir la resistividad eléctrica del material. Evidencia de dicha incorporación en las películas delgadas elaboradas en el presente trabajo, son los resultados encontrados anteriormente con respecto al tamaño de grano cristalino, el cual disminuye conforme aumenta la concentración de NH_4F en la solución de partida. Otro indicio que se analizará posteriormente, es la disminución en la resistividad eléctrica conforme aumenta la concentración del compuesto impurificante; pero, es importante determinar cuantitativamente, cuanto F está incorporado en la película, ya que, una alta concentración de F puede modificar la estructura de las películas de ZnO. Se puede esperar que dicha incorporación sea proporcional a la concentración inicial en la solución de partida, como es el caso del In en el SnO_2 ; no obstante, esto no siempre sucede, de donde es necesario usar técnicas analíticas que permitan determinar la concentración, en este caso de F, en las películas.

Dentro de las técnicas que se usan para el análisis de materiales están las de origen nuclear, es decir, aquellas que usan como herramienta analítica la interacción entre partículas energéticas provenientes de un acelerador y la materia. Cuando átomos de un material son bombardeados con iones (protones, deuterones, etc.) con grandes energías, muchos tipos de interacciones pueden ocurrir, las cuales dependen del tipo de proyectil y de su energía. Las interacciones pueden ser a niveles atómicos o nucleares. Algunas de estas interacciones dan lugar a la emisión de partículas que son específicas de los átomos y que pueden ser detectadas y usadas para la caracterización atómica del material.

Una técnica que ha sido usada y que permite determinar la concentración de flúor en un óxido metálico ($\text{SnO}_2\text{:F}$) es la de Reacción Nuclear Resonante RNR^[114,115]. Esta técnica consiste en bombardear al material con protones con una energía en la vecindad de una resonancia aislada en una reacción con el elemento a detectar. Para determinar la concentración de F en las películas delgadas de ZnO:F se utilizó, la reacción nuclear $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ que se produce cuando un rayo de protones con una energía de 340 keV bombardea al material. El rayo de protones usado para bombardear al material fue provisto por el acelerador Van de Graaff de 700 kV del Instituto de Física de la UNAM. Los rayos gamma, producto de la reacción, fueron medidos mediante un detector de NaI con dimensiones $2'' \times 2''$, y la curva de excitación, que es la que muestra el perfil de flúor dentro del material, mediante el análisis desarrollado por el grupo de investigación del Dr. J. Rickards C. Se prepararon 6 muestras de ZnO:F con diferentes concentraciones de F en la solución de partida, y a cada una de ellas, se le hizo un estudio de RNR usando la misma técnica y el mismo dispositivo experimental reportado por E.P. Zironi y colaboradores^[114]. Los resultados se muestran en la Fig. VI.13 en donde se ha graficado, para cada muestra, el Número de Cuentas de la radiación y, resultado de la reacción, en función de la energía del proyectil. En estas curvas se nota una ganancia en el número de cuentas de la radiación y a partir de una energía de 340 keV, que es la energía del protón para la cual se lleva a cabo la resonancia. El número de cuentas a esta energía corresponde a flúor en la superficie. Para energías comprendidas entre 340 keV y 360 keV se observa un aumento en el número de cuentas hasta llegar a un máximo, y después, una disminución hasta llegar al valor mínimo de cuentas, que corresponderá a la interfaz película-substrato, y cuyo valor será el de fondo. Es claro que los picos que muestran las gráficas se debe al F dentro de la película ya que para obtener una reacción resonante entre el protón y el F dentro de la película, es necesario que el protón tenga una energía superior a la de resonancia para

compensar la energía que perderá al viajar dentro del material. Al correlacionar la energía necesaria que el protón requiere para que se lleve a cabo la reacción resonante, es posible determinar el espesor del material y la profundidad a la que ha penetrado la impureza.

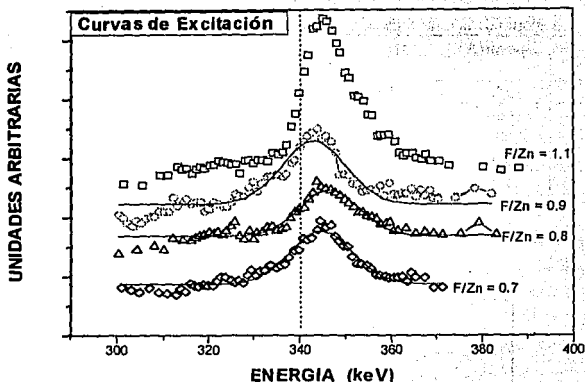


Fig. VI.13 Curvas de excitación del Número de cuentas de la radiación y en función de la energía del proyectil (protones).

A partir de las gráficas obtenidas y usando la relación ^[114]

$$n = 6.642 \times 10^{17} N_y / vpF$$

en donde N_y es el número de cuentas normalizado y vpF el valor del cálculo de ajuste para el perfil de resonancia del flúor, se cuantificó la concentración atómica n de F en las películas. Los valores se muestran en la Tabla VI.1.

A partir de estos resultados y suponiendo que: la densidad del ZnO es de 5.72 gr/cm^3 que corresponde a 4.21×10^{22} moléculas por cm^3 y que la concentración atómica de Zn está dada por el valor anterior, se calculó la concentración de F incorporado a la película, relativa a la de Zn. En la Fig. VI.14, se muestra dicha concentración en función de la concentración de partida.

Se observa que la cantidad de flúor incorporado en la película es mucho menor que la que se encuentra en la solución de partida. Este efecto ha sido observado también en películas delgadas de $\text{SnO}_2:\text{F}$ elaborado por el mismo proceso ^[32] y se puede atribuir a la descomposición térmica de los productos del NH_4F que escapan a la atmósfera. Por otra parte, es claro que no se tiene un criterio sólido para establecer una relación entre la cantidad de flúor incorporado a la película en términos de la cantidad de flúor en la solución de partida, dado el número de datos que se tiene,

por lo que el ajuste a una línea recta de los datos experimentales sólo está indicando el supuesto de una incorporación de F proporcional a la concentración de partida. Se realizarán investigaciones futuras encaminadas en ésta dirección para poder establecer una correlación más sólida.

Tabla VI.1 :
Cálculo de la concentración de F incorporado al material ZnO:F.

F/Zn en solución	Espesor(Å)	N _y	vpF	Fondo	N _y (nor.)	n (1/cm ³) x 10 ²⁰
0.6	1950	no se detectó				
0.7	1900	992	1.315	470	522	2.636
0.8	2000	812	1.374	350	462	2.233
0.9	1850	1066	1.284	500	566	2.927
1.2	2000	1689	1.364	500	1189	5.789

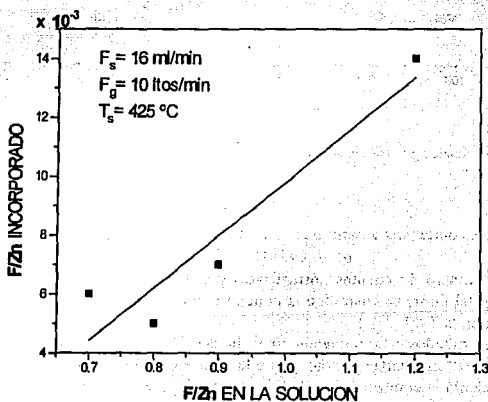


Fig. VI.14 Variación de la concentración de flúor incorporado a la película en términos de la concentración de flúor en la solución de partida.

VI.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

En esta sección se analizará las propiedades ópticas de las películas de ZnO:F en términos de los parámetros de depósito usados. Para realizar este estudio se hicieron medidas de la transmisión óptica a incidencia normal y de reflexión óptica especular, desde el ultravioleta hasta el cercano infrarrojo (190 nm hasta 2500 nm), usando como referencia el aire. El equipo usado para realizar dichas mediciones fue descrito anteriormente en el Cap.V.

VI.4.1 Transmitancia Promedio de Capa en el Visible.

Una manera de comparar la transparencia entre películas delgadas en la región del visible es el medir la fotocorriente generada por una fotocelda cuando a ésta se le hace incidir luz blanca a través de la película delgada a la que se le quiere medir su transparencia, tomando como referencia porcentual, a la fotocorriente generada cuando la luz incide sobre la fotocelda sin película delgada; o bien, usando una fotoresistencia calibrada. De esta manera y usando como el 100% la corriente fotogenerada a través de un sustrato de vidrio, se midió la transparencia de las películas delgadas de ZnO:F en función de la temperatura de sustrato. En la Fig.VI. 15 se muestra la transmisión de capa promedio medida de la manera anterior en función de la temperatura de sustrato. Se puede notar que, para todos los casos, la transmisión a través de las películas aumenta conforme aumenta la temperatura de sustrato, teniendo un ligero decaimiento para temperaturas mayores de 475°C.

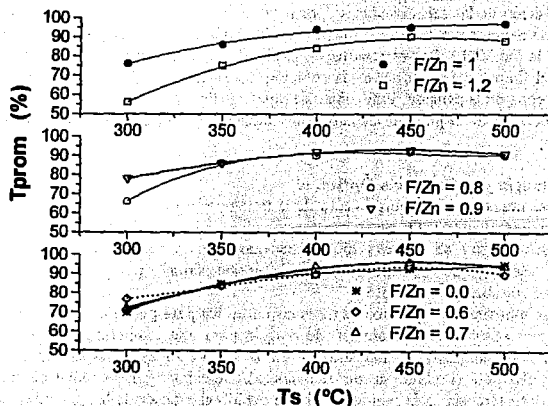


Fig. VI.15 Transparencia de capa de las películas de ZnO:F en función de la temperatura de sustrato para las diferentes razones atómicas de impurificación en la solución de partida.

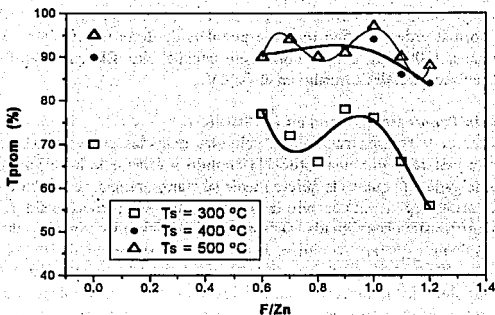


Fig.VI.16 Efecto de la razón de impurificación en la solución de partida sobre la transparencia de las películas, para diferentes T_s .

El aumento observado en la transmisión es atribuido a que, conforme aumenta T_s , se tiene una mejor descomposición de las sales usadas, y por otra parte, a la disminución de la dispersión del haz incidente en la película debido a un aumento en el tamaño de grano cristalino que ha quedado de manifiesto en la Fig.VI.10. Por otra parte, de la Fig.VI.16 se observa que para $T_s > 400^\circ\text{C}$, la concentración del fluoruro de amonio en la solución de partida no afecta considerablemente la transparencia de capa de la película. Este efecto se puede atribuir a que no se tienen hidróxidos de zinc sobre la superficie de la película debido a una buena descomposición pirólítica de las sales usadas.

VI.4.2 Transmancia y Reflectancia Óptica.

En la Fig.VI.17 se muestra el comportamiento de la transmisión óptica en función de la longitud de onda para muestras de ZnO sin impurificar elaboradas con diferentes temperaturas de sustrato. En dicha figura se observa lo que ha quedado de manifiesto en las dos figuras anteriores, pero, además, que el borde de absorción óptica, situado para $\lambda < 420 \text{ nm}$, no se ve afectado por la temperatura de sustrato.

En la Fig.VI.18 se muestra los espectros de transmisión óptica para películas de ZnO:F en función de la concentración atómica en la solución de partida para una temperatura de sustrato fija, representativas de un conjunto de muestras; y en la Fig.VI.19 se muestra los espectros de reflectancia especular para el mismo grupo de muestras. De estas figuras es fácil observar que se tienen efectos de interferencia en la región del visible debido al espesor de las películas. Manificier y colaboradores^[116] han desarrollado un método sencillo para determinar, en base a los espectros de transmisión ó reflexión, las constantes ópticas, n , k , de una película delgada. Usando este método y con los espectros de transmisión en el visible, se calculó la variación del índice de

refracción n de las películas delgadas de ZnO:F elaboradas con una temperatura de sustrato de 425°C.

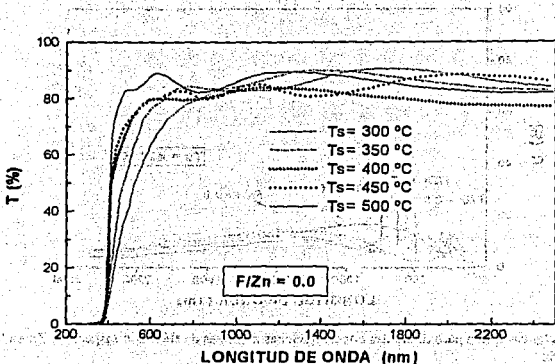


Fig. VI.17 Espectros de transmisión óptica para películas de ZnO sin impurificación.

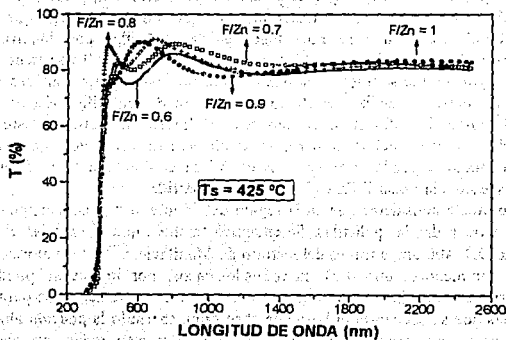


Fig. VI.18 Espectros de transmisión óptica para películas de ZnO:F con diferentes razones atómicas de impurificación.

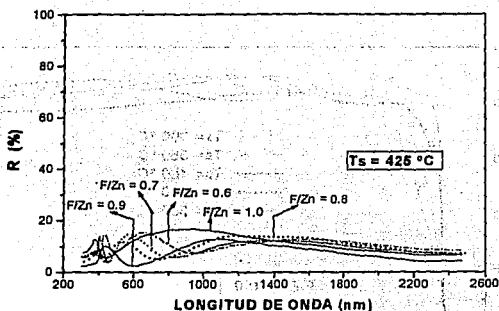


Fig. VI. 19 Reflectancia óptica para diferentes concentraciones atómicas de flúor con respecto al Zn en la solución de partida.

Considerando que el espectrofotómetro tiene una precisión $\Delta T/T = 1\%$, entonces la incertidumbre en la medida de n , usando dicho método es del orden del 5%. En la Fig.VI.20 se muestra la evolución del índice de refracción en función de la longitud de onda en la región del visible.

Si se comparan las gráficas A,B con la gráfica para $T_s = 500^\circ\text{C}$ en la Fig. VI.20, se observa que las películas elaboradas con una $T_s = 425^\circ\text{C}$ tienen un índice de refracción menor que las elaboradas con una $T_s = 500^\circ\text{C}$, efecto que se nota tanto en las películas con impurificación y sin impurificación. Este efecto se debe sobre todo a que para una mayor T_s se tiene un tamaño de grano cristalino mayor, lo que se traduce en una transmisión mayor y un aumento en el índice de refracción. Por otra parte, al analizar el efecto de la razón de impurificación en la solución de partida sobre el índice de refracción, se observa un ligero aumento en éste, debido a la incorporación del flúor en las películas; pero, no se observa una variación fuerte al aumentar la razón F/Zn. Este efecto se puede observar en la Fig.VI.21 en donde se ha graficado el índice de refracción con respecto a la razón F/Zn en la solución de partida.

De lo anterior, se puede considerar que en la región del visible, n es casi constante con un valor alrededor de 1.9 para todas las películas. Se encontró también que al calcular el coeficiente de absorción, α , para $\lambda \geq 400$ nm, a través del método de Manificier^[116], los valores del coeficiente de extinción k son menores que 0.01 en todos los casos, por lo que se pueden considerar como valores despreciables. Este comportamiento es típico de los dieléctricos para longitudes de onda mayores a las que se encuentra el borde de absorción, teniendo la película alta transmitancia ($T > 80\%$). Los valores medidos para n de las películas elaboradas son menores que los reportados en la literatura para monocristales de ZnO, los cuales varían desde 1.98 para $\lambda = 500$ nm hasta 1.93 para $\lambda = 800$ nm^[34,57]. Esta diferencia se puede atribuir a la característica policristalina del material que se elabora por la técnica usada.

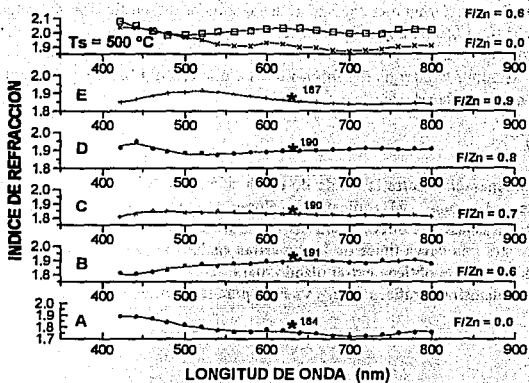


Fig. VI.20 Evolución del índice de refracción en función de la longitud de onda en la región del visible. Todas las gráficas A, B, C, D, y E corresponden a muestras elaboradas con una $T_s = 425^\circ\text{C}$. Los valores insertados con * corresponden a valores de n medidos con un elipsómetro.

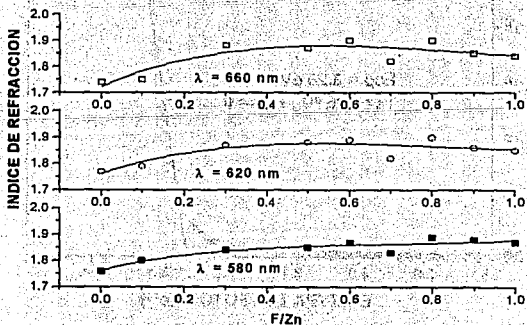


Fig. VI.21 Evolución del índice de refracción con respecto a la razón F/Zn en la solución de partida para películas de ZnO:F elaboradas con una $T_s = 425^\circ\text{C}$.

Para las longitudes de onda en donde se lleva a cabo la absorción, se usó la relación dada por la Ec. III.25 y con ella se determinó el coeficiente de absorción α en función de la temperatura de sustrato y de la razón F/Zn de impurificación.

La naturaleza de las transiciones involucradas se pueden determinar sobre la base de la dependencia de α sobre la energía del fotón $h\nu$. Ya que el ZnO presenta transiciones directas, entonces α está dado por la relación

$$\alpha \propto (h\nu - E_{OP})^{1/2},$$

donde E_{OP} es la separación entre la banda de conducción y la banda de valencia para el mismo valor del número de onda. Al graficar los valores de α^2 vs $h\nu$ se obtiene una línea recta indicando que las transiciones directas son las que dominan las transiciones involucradas. En la Fig.VI.22 se muestra una curva típica de las muestras analizadas. El valor del ancho de banda de energías prohibidas E_{OP} se obtiene extrapolando, para $\alpha=0$, la parte lineal de la curva α^2 vs $h\nu$. En la Fig.VI.23 se muestran gráficas de E_{OP} vs F/Zn para tres temperaturas de sustrato.

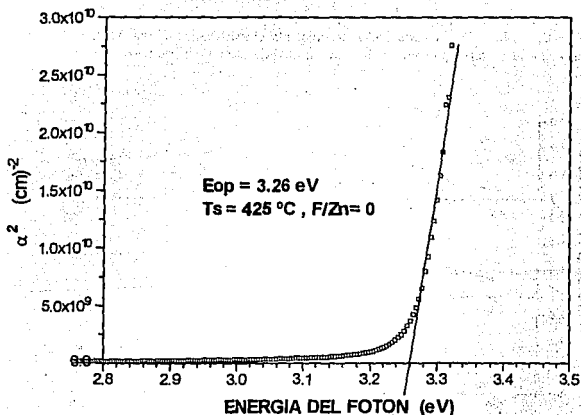


Fig. VI.22 Comportamiento α^2 vs $h\nu$ para una película de ZnO sin impurificar

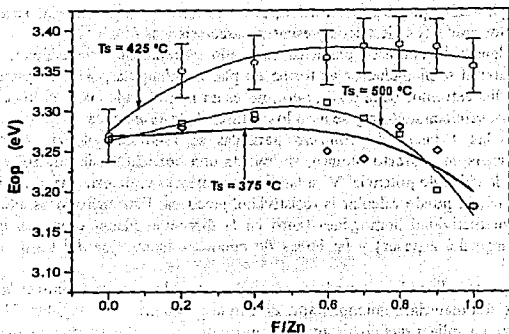


Fig.VI.23 Comportamiento del ancho de banda de energías prohibidas para películas de ZnO:F en función de la razón de impurificación en la solución de partida.

Al analizar el comportamiento de E_{OP} con respecto a T_s para películas sin impurificar se encontró que no existe un cambio apreciable en el valor de E_{OP} , por lo cual, se puede decir que, el ancho de banda de energías prohibidas no depende de la temperatura del sustrato. Por otra parte, al introducir la impureza, se observa un ligero desplazamiento del borde de absorción, el cual se traduce como un aumento en el ancho de banda de energías prohibidas. Esto se pone de manifiesto en la Fig.VI.23. De esta figura se nota que se tiene un valor máximo para E_{OP} que corresponde a una temperatura de sustrato $T_s = 425^\circ\text{C}$. Esto es explicable ya que para esa temperatura, los cristales de la película de ZnO:F crecen de manera preferencial, teniéndose menos dispersión óptica interna, lo que minimiza las reflexiones internas, tendiendo el valor de E_{OP} hacia el valor de volumen del ZnO^[34]. Por otra parte, en dicha figura se observa que E_{OP} aumenta hasta alcanzar un máximo, que corresponde al intervalo $0.6 \leq F/Zn \leq 0.8$. El aumento observado para el intervalo $0 < F/Zn \leq 0.8$, que corresponde a un corrimiento en el valor E_{OP} sin impurificar, ΔE_{OP} , es debido al conocido efecto Most-Burstein^[47,48], debido al llenado de los estados que yacen abajo de la banda de conducción. La disminución en E_{OP} para $F/Zn > 0.8$ es, debido probablemente a una reducción en el tamaño de grano cristalino, que ha quedado de manifiesto en la Fig.VI.11.

VI.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Para conocer las características eléctricas de las películas elaboradas fue necesario realizar una serie de experimentos basados sobre todo en medidas de resistencia eléctrica. Dentro de los

métodos más usados están: 4 puntas alineadas ^[101], 4 líneas paralelas ^[101], 2 líneas paralelas ^[101] y el método de Van der Pauw ^[102,103]. Cada uno de los métodos tiene sus características fundamentales de aplicación que dependen del tipo de muestra y su geometría, requiriendo en todos los casos que los contactos eléctricos presenten características óhmicas.

El método de dos líneas de contacto paralelas es usado comúnmente si se desea conocer la resistencia de un material semiconductor en forma de placa rectangular, siempre y cuando estas líneas se coloquen a los extremos de la placa; pero, no es un método adecuado si los contactos se colocan sobre la placa semiconductor y se usan los valores de la resistencia ^[101].

Para el método de las 4 líneas de contacto paralelas se requiere colocar, sobre la placa semiconductor, 4 líneas de contacto óhmico, se inyecta una corriente I de control en las líneas exteriores y se mide la caída de potencial V en las líneas interiores y, de esta manera, si se conoce el espesor del material, se puede calcular la resistividad eléctrica. Este método es adecuado si el material presenta conductividad homogénea tanto en la dirección planar como en la dirección transversal (a lo largo del espesor) y las líneas de contacto están lejos del borde de la placa semiconductor ^[101].

El método de las 4 puntas alineadas es usado comúnmente cuando se desea conocer la resistencia de capa o de cuadro del material semiconductor, de forma geométrica rectangular. El proceso es muy simple y consiste en aplicar una corriente I de control por las puntas externas y medir la caída de potencial V en las puntas internas. Para calcular la resistencia de capa, es necesario considerar un factor geométrico que depende del espesor de la capa semiconductor, la razón entre las dimensiones laterales de la capa (largo y ancho) y de la distancia entre las puntas adyacentes. Las medidas de la resistencia de capa mediante este método son adecuadas si se tiene que: a) la resistividad de la capa es uniforme; b) los portadores de carga minoritarios inyectados por las puntas se recombinan en las inmediaciones de las mismas; c) el área de las puntas de contacto es pequeña comparada con la separación de las mismas; d) las mediciones se realizan lejos de los bordes de la capa; e) la distancia entre las puntas es la misma ^[100]. Si se requiere conocer la resistividad de la capa es necesario conocer el espesor de la misma.

El método de Van der Pauw ^[102,103] permite conocer la resistividad de la capa semiconductor independientemente de la forma geométrica de ésta. Para aplicar dicho método es necesario colocar en los bordes de ésta 4 puntos de contacto óhmico. El método consiste en aplicar una corriente de control I en dos puntos adyacentes (entra en un punto y sale por el punto adyacente) y medir la caída de potencial V en los otros dos, siendo éste voltaje proporcional a la resistividad de la capa. Después, se realiza una segunda medición de V correspondiendo a la primera permutación cíclica para la inyección de corriente. De esta forma se obtienen dos diferencias de potencial que son proporcionales a la resistividad de la capa. La American Society for Testing and Materials, ASTM, ha propuesto este método como procedimiento estándar para medir la resistividad de materiales, así mismo como para medir la movilidad y el coeficiente Hall en semiconductores, con la modalidad de considerar las 4 permutaciones cíclicas con las dos alternativas de inyección de corriente ^[104].

Independientemente del método que se use para llevar a cabo la caracterización eléctrica, es necesario observar una serie de precauciones en la realización de las mediciones. Lo más importante es el garantizar que la resistencia medida sea estable durante la medición; por lo cual, es necesario minimizar los efectos fotoeléctricos (fotoconductividad, fotovoltaje) y los efectos termoelectrónicos (sobrecalentamiento causado por la inyección de corriente).

Para medir las características eléctricas de las películas elaboradas en el presente trabajo, se usó el método de las cuatro líneas paralelas. Para esto, primero se cortaron los sustratos con una geometría rectangular de 10 mm x 15 mm; segundo se elaboró la película de ZnO:F; y tercero, se depositó, por evaporación térmica al vacío, a lo ancho del material, 4 líneas de indio separadas una distancia de 3 mm con 300 μm de espesor. Las medidas de concentración de portadores y movilidad, fueron realizadas mediante Efecto Hall. Todas las medidas eléctricas en la obscuridad fueron realizadas después de mantener a la muestra en una cámara oscura durante 12 hrs, mientras que las medidas bajo iluminación constante fueron llevadas a cabo durante 2 hrs manteniendo a la muestra bajo una iluminación provista por un simulador solar con una potencia incidente de 60 mW/cm^2 .

VI.5.1 Conductividad para el ZnO en función de T_s

En la Fig VI.24 se observa el comportamiento de la conductividad eléctrica tanto en la obscuridad, σ_D , como bajo iluminación, σ_L , del ZnO sin impurificar, en función de la temperatura de sustrato T_s . Se observa claramente que para una $T_s = 300^\circ\text{C}$, el material tiene una baja conductividad en obscuridad (alta resistividad) con un comportamiento aislante, presentando una alta conductividad en iluminación debido a los portadores fotogenerados producidos por el proceso de absorción, teniendo una razón σ_L/σ_D muy alta, del orden de 10^6 . Este tipo de comportamiento es típico de un material intrínseco estequiométrico; es decir, para esa temperatura

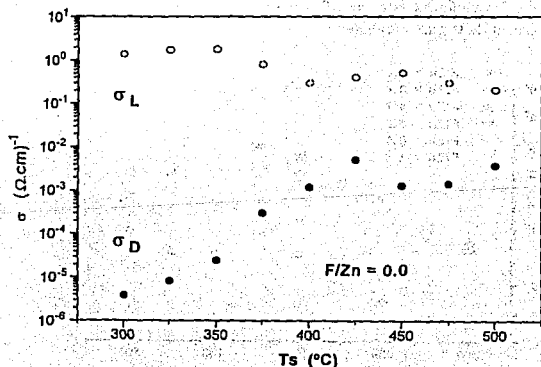


Fig. VI.24 Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura de sustrato para ZnO sin impurificación.

se produce un ZnO estequiométrico; sin embargo, conforme T_s aumenta, la conductividad en oscuridad del material aumenta debido a las deficiencias de oxígeno creadas, o bien, a los átomos de Zn, que al perder el enlace con los átomos de oxígeno perdidos, se colocan en posición intersticial y el material deja de ser estequiométrico. Este tipo de comportamiento también se puede atribuir a oxígeno químicamente adsorbido durante el proceso pirolítico^[8,34], el cual, proporciona electrones a la banda de conducción del material, pero también crea trampas que se localizan en la superficie y fronteras de grano que se mantienen en equilibrio con el medio ambiente y la densidad electrónica en la banda de conducción^[8]. La presencia de tales trampas debido a la adsorción química de oxígeno juega un papel muy importante en la determinación del mecanismo de transporte eléctrico en el material^[34,42]. Por otra parte, la razón σ_i/σ_D disminuye conforme T_s aumenta, poniendo de manifiesto que existe una recombinación entre los huecos fotogenerados y las trampas^[8]. Los valores encontrados para σ_D del ZnO sin purificar son del mismo orden de magnitud que los reportados por Aranovich y colaboradores^[8] aunque en el presente trabajo se usó una solución 0.05M de AZ.

VI.5.2 Conductividad para el ZnO:F en función de T_s .

En la Fig. VI.25 se muestra el comportamiento de la conductividad en función de T_s para las películas de ZnO:F. En dicha figura se nota claramente que existe un aumento en la conductividad en oscuridad que es atribuida a la incorporación de flúor en el material producido, además de observarse un aumento con respecto a T_s . Se observa que la mayor conductividad se obtiene para una $T_s = 425^\circ\text{C}$, un crecimiento preferencial y que la curva de mayor conductividad en función de la temperatura de sustrato, corresponde a una razón de impurificación atómico, en la solución de partida, de 0.7. Todas las películas impurificadas muestran una conductividad tipo-n la cuál fue confirmada con la técnica de la punta caliente^[101].

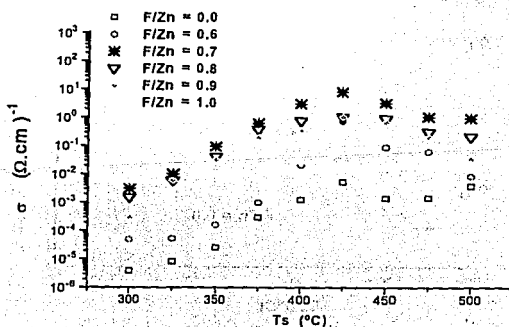


Fig. VI.25 Conductividad en oscuridad vs T_s para películas de ZnO:F

En la Fig. VI.26 se muestra el comportamiento de la conductividad en oscuridad y bajo iluminación en función de la razón de impurificación para películas de ZnO:F elaboradas con una $T_s = 425^\circ\text{C}$.

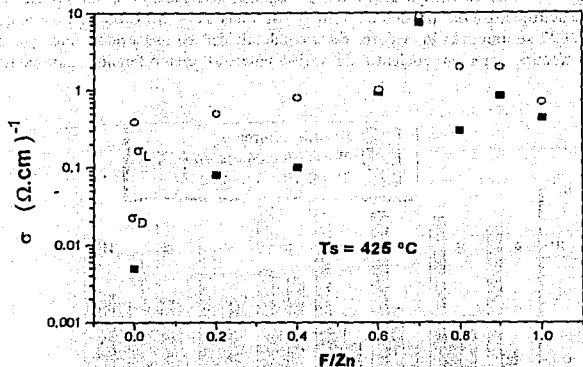


Fig. VI.26 Comportamiento de la conductividad en función de la razón atómica de impurificación en la solución de partida.

En dicha figura se puede notar que la razón σ_L/σ_D se ve notablemente reducida debido a la inclusión de flúor en el material, el cual debe de estar sustituyendo a iones de oxígeno, y probablemente, reduciendo la densidad de trampas. Esto se pone de manifiesto para una razón $F/Zn = 0.7$ para la cual σ_L/σ_D es del orden de 1. La máxima conductividad lograda mediante este proceso es de $8.9 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ que corresponde a una razón de impurificación $F/Zn = 0.7$ para una $T_s=425^\circ\text{C}$ y de $95 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ con $F/Zn=0.7$ y $T_s = 475^\circ\text{C}$.

Con los valores mostrados en la Fig. VI.26 y con los valores de la transmisión promedio en el visible de la Fig. VI.15, se puede decir que dicho material, ZnO:F producido mediante RP con razones de impurificación atómico F/Zn entre 0.6 a 0.7 en la solución de partida, es un buen candidato para formar una estructura fotovoltaica, actuando como una capa ventana en una heterounión del tipo n-p ó n-i-p.

VI.5.3 Estudios de estabilidad.

Para que este material pueda ser usado en una estructura fotovoltaica, deberá de mostrar cierta estabilidad química que le permita mantener sus propiedades optoelectrónicas sin cambio. Es muy conocido que la mayoría de los óxidos semiconductores presentan problemas de estabilidad

cuando son sometidos a tratamientos térmicos [8,34,37,49]. Las pruebas de estabilidad son necesarias ya que en un proceso de fabricación de estructuras fotovoltaicas, el semiconductor ventana o contacto conductor transparente forma parte de una secuencia de elaboración en la cual existen, invariablemente, procesos térmicos en la elaboración de la capa absorbidora. Por esto, al material producido se le sometió a dos tipos de tratamiento térmico: uno de oxidación y otro de reducción. El primero se realizó usando una mufla a una temperatura de tratamiento T_t de 450°C, en aire y a presión atmosférica durante un tiempo de 24 hrs. El segundo se realizó en un horno tubular, en una atmósfera de hidrógeno, a una presión de 4×10^{-1} mbar a una $T_t = 350^\circ\text{C}$ durante un tiempo de 5 min. La Fig. VI.27 se muestran los valores de la conductividad en oscuridad antes y después del tratamiento térmico para un conjunto de varias muestras con diferentes parámetros de elaboración.

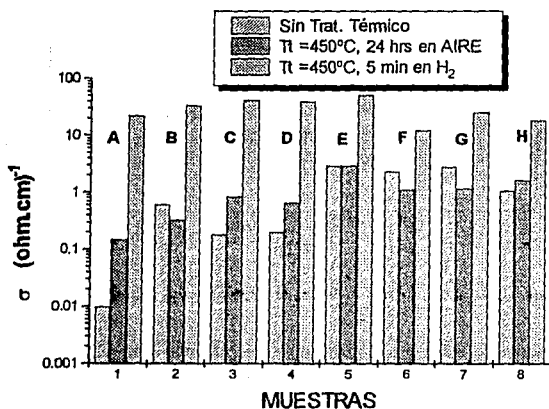


Fig. VI.27 Conductividad eléctrica después del tratamiento térmico. A: $T_s=375^\circ\text{C}$ y $F/Zn=0.6$; B: $T_s=375^\circ\text{C}$ y $F/Zn=0.7$; C: $T_s=375^\circ\text{C}$ y $F/Zn=0.8$; D: $T_s=400^\circ\text{C}$ y $F/Zn=0.9$; E: $T_s=425^\circ\text{C}$ y $F/Zn=0.7$; F: $T_s=450^\circ\text{C}$ y $F/Zn=0.7$; G: $T_s=450^\circ\text{C}$ y $F/Zn=0.8$; H: $T_s=450^\circ\text{C}$ y $F/Zn=0.9$.

Al analizar la conductividad después del tratamiento térmico en aire se observa que no hay, en algunos casos (B, F y G), una disminución drástica en σ como era de esperarse si el material se oxidara, tal y como sucede para las muestras sin impurificar de ZnO, fenómeno que ha sido reportado en la literatura para otros óxidos metálicos [8,9,10,34] y que fue observado en el presente trabajo. Esta falta de oxidación debe deberse al F, que al introducirse en el material, lo hace estable a dicha temperatura. En los casos restantes se observa que hay un aumento en la conductividad, probablemente debida a que se tiene una recrystalización del material implicando un

aumento en el tamaño de grano cristalino lo que aumentaría la movilidad de los portadores de carga; o bien, debido a una reducción de la densidad de trampas por la incorporación del flúor en el material. Estudios pertinentes con respecto al comportamiento de la movilidad en función del tamaño de grano deberán de realizarse para poder estudiar y explicar este comportamiento observado. Esta estabilidad observada después del tratamiento térmico en aire es muy importante ya que permite usar a dicho material tanto en una etapa inicial de fabricación de la estructura fotovoltaica así como en una etapa final sin riesgo a que se degrade.

El tratamiento térmico en hidrógeno dio los resultados típicos: un aumento en la conductividad debido a la eliminación de moléculas de agua u oxígeno adsorbido en la superficie y/o en las fronteras de grano. Dicho tratamiento transforma al material en un semiconductor degenerado con conductividades del orden de $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, cuyas aplicaciones tendrán cabida como un contacto conductor transparente.

Por otra parte, para entender más a fondo los procesos de conducción eléctrica en el ZnO:F, es necesario llevar a cabo medidas de conductividad en función de la temperatura, desde -150°C hasta 250°C , con el objeto de analizar la energía de activación en el material y localizar la posición a la que se sitúa el nivel donador del flúor dentro del ancho de banda de energías prohibidas. Este tipo de análisis no se realizó ya que no se cuenta con el equipo necesario para ello.

VI.5.4 Concentración y movilidad de portadores.

Para medir la concentración de portadores y su movilidad, a temperatura ambiente y en la oscuridad se hizo uso del Efecto Hall. Se colocaron, por evaporación al vacío, 4 puntos de indio simétricos sobre la periferia de la película. Por dos puntos opuestos se inyectó, de izquierda a derecha, una corriente de control, I, y por los otros dos se midió una diferencia de potencial, V. Posteriormente se aplicó un campo magnético de magnitud B perpendicular a la película y saliendo de ella; manteniendo B aplicado con la corriente I, se midió la caída de potencial V_H . De esta manera, el voltaje Hall, V_H , está dado por la diferencia $V_H - V$. Se varió el campo magnético desde 0.3 hasta 7.5 Kgauss y para cada B se midió V_H . Posteriormente se graficó V_H contra IB. Ya que el comportamiento debe ser lineal, entonces del valor de la pendiente se midió R_H y se determinó el tipo de conducción. Se encontró que todas las películas muestran conductividad tipo-n. Para encontrar el valor de n, se consideró que $r = (3/8)\pi$, es decir, los portadores se dispersan por oscilaciones térmicas con mecanismos de conducción a través de los granos cristalinos mediante emisión termoiónica^[34], entonces de la ecuación (II.25) se tiene que

$$n = -1 \times (7.32 \times 10^{18}) \times (1/R_H); \quad \mu = \sigma |R_H|$$

En la Fig. VI.28 se muestra una gráfica típica del comportamiento del voltaje Hall con respecto al producto campo magnético aplicado por corriente inyectada. Se observa que la pendiente de la recta es negativa indicando el tipo de portadores.

En la Fig. VI.29 se muestran los valores de la concentración de portadores n y la movilidad de ellos μ para el ZnO:F en función de la razón atómica F/Zn en la solución de partida. Se observa

$F/Zn = 0.7$; $T_s = 475\text{ }^\circ\text{C}$

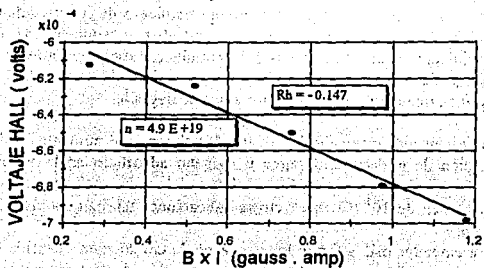


Fig. VI.28 Comportamiento típico entre V_{H1} y el campo magnético aplicado

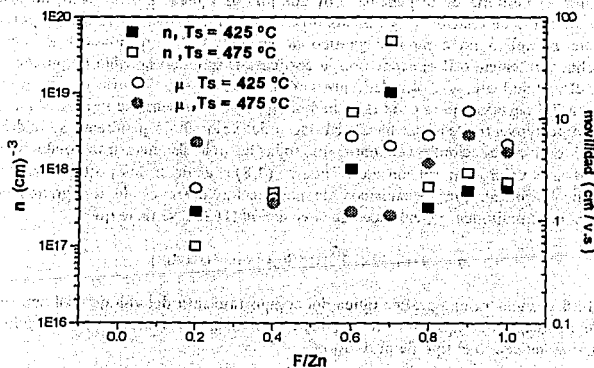


Fig. VI.29 Movilidad y concentración de portadores para $ZnO:F$ en función de la razón F/Zn de impurificación en la solución de partida.

que la concentración de portadores aumenta conforme F/Zn aumenta, hasta llegar a un valor máximo para 0.7 y después disminuye. Este comportamiento no ha sido observado en semiconductores como el $\text{SnO}_2:\text{In}$ o $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, en los cuales n tiende a una saturación conforme la concentración del impurificante aumenta [10,3,4,37,49,82]. Esta disminución se puede deber a que, a mayor concentración de NH_4F en la solución de partida se tiene una disminución en el tamaño de grano cristalino por lo que la densidad de trampas aumenta, y aunque se tenga una mayor incorporación de flúor en el material. Por otra parte, μ inicialmente decrece conforme F/Zn aumenta, llegando a un mínimo y entonces aumenta hasta llegar a un valor de saturación de $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este tipo de mecanismo es posible entenderlo sobre la base de un modelo de trampas en las fronteras de grano [10,42]. El mínimo en μ en el presente caso ocurre a la mayor concentración (alrededor de 4.9×10^{19} , $T_s=475^\circ\text{C}$). Esto puede ser debido a la alta densidad de trampas asociadas por el tamaño de grano pequeño de ésta película.

Las muestras tratadas térmicamente en hidrógeno tienen concentraciones de portadores del orden de 2×10^{20} con movilidades del orden de $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mostrando un comportamiento degenerado. Esto se debe a que dicho tratamiento está aumentando la concentración de portadores a través de una variedad de procesos entre los cuales se puede mencionar: desatrapamiento de electrones desde especies en la superficie o desde las fronteras de grano, difusión hacia la superficie de oxígeno desde las fronteras de grano, y probablemente, la impurificación por hidrógeno que se puede colocar en sitios intersticiales [8]. Para entender bien los mecanismos de conducción en este material es necesario llevar a cabo una serie de experimentos que permitan identificar los procesos involucrados. Futuras investigaciones en esa dirección deberán realizarse para comprender mejor el papel que juega el flúor en este material.

VI.6 FIGURA DE MÉRITO

Usando las características ópticas y eléctricas de las películas elaboradas se procederá a calcular el factor de mérito del material en función de la razón F/Zn en la solución de partida. Para esto se hará uso de la ecuación (III.36) y de los valores promedio de la transmisión en el visible. La Tabla VI.1 muestra el condensado de valores involucrados en la obtención de la figura de mérito.

TABLA VI.1
Características ópticas y eléctricas del ZnO:F .

F/Zn	T_s ($^\circ\text{C}$)	σ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	d (μm)	R_s (Ω/\square)	T_{prom}	Φ_{TR} (Ω) ⁻¹
0	425	5E-3	0.22	9.1E6	.9	3.83E-8
.6	425	9.3E-1	0.25	4.3E4	.9	8.1E-6
.7	425	8.9	0.2	5.6E3	.94	9.6E-5
.7	475	95	0.22	4.78E2	.9	7.3E-4
.8	425	3E-1	0.2	1.66E5	.92	2.6E-6
.9	425	8.5E-1	0.18	1.17E5	.92	3.7E-6
1.0	425	4.3E-1	0.19	1.22E5	.9	2.8E-6

Los factores de mérito obtenidos presentan valores muy pequeños comparados a los reportados en la literatura para materiales como el $\text{SnO}_2:\text{In}$ ó el ITO ^[49,69]. Estos valores son explicables debido a que el material elaborado tiene espesores del orden de $0.2 \mu\text{m}$ y para este espesor, en el mejor de los casos, presenta una resistencia de capa de $478 \Omega/\square$. Estos valores indican que es posible tener menores resistencias de capa si se elabora el material con un espesor mayor. En el caso de las muestras con tratamiento térmico en hidrógeno éstas presentan resistencias de capa del orden de $30 \Omega/\square$, que son aceptables para una aplicación como contacto conductor transparente. En la Fig. VI.30 se muestra la evolución del factor de mérito Φ_{TC} en función del espesor de la película para un coeficiente de absorción $\alpha = 4 \times 10^3 \text{ (cm)}^{-1}$, obtenido a través de los valores de T vs λ . Se observa que los valores máximos para Φ_{TC} se encuentran alrededor de un espesor de $0.25 \mu\text{m}$, que es el que tienen las películas elaboradas.

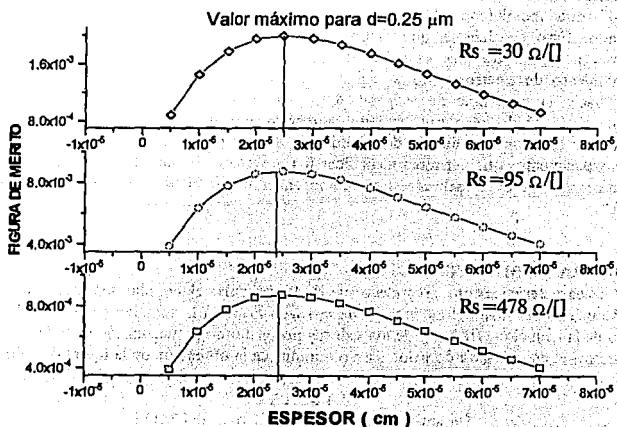


Fig. VI.30 Evolución del factor de mérito en función del espesor de la película.

VI.7 Aplicaciones

En base a sus propiedades ópticas y eléctricas este material puede ser usado como: capa ventana en una heterounión o como un contacto conductor transparente. Dentro de las estructuras fotovoltaicas en las que puede participar el ZnO:F se encuentran:

a) Substrato de vidrio/rejilla metálica/ZnO:F/Cu₂S/contacto metálico.

Esta estructura se está realizando actualmente en el LES-IIM-UNAM elaborando al absorbedor Cu₂S por dos procesos: evaporación térmica de CuCl₂ y baño químico con un tratamiento químico posterior al depósito. Los resultados iniciales indican un comportamiento rectificador en la unión ZnO:F/ Cu₂S, que se debe de mejorar a través de la optimización de elaboración del absorbedor. Estudios pertinentes se están haciendo en esa dirección para optimizar el proceso.

b) Substrato de vidrio/rejilla metálica/ZnO:F/CuInSe/contacto metálico.

El absorbedor de esta estructura se está elaborando por el proceso de transporte por vapor químico de selenio en una aleación Cu:In elaborada por electrolés sobre el ZnO:F. Dicha estructura está en proceso estudio.

c) Substrato de vidrio/ZnO:F/CuInSe/contacto metálico.

Se deposita por evaporación térmica al vacío, sobre el ZnO:F tratado térmicamente en hidrógeno, una capa de In y después una de Cu. Se hornea al vacío y en una atmósfera de H₂ la estructura vidrio/ZnO:F/CuIn para formar la aleación Cu:In. Después se realiza la selenización mediante transporte por vapor químico de selenio. Dicha estructura esta en proceso de optimización.

d) Substrato de vidrio/ZnO:F/pin a-Si:H/contacto metálico.

Esta es una estructura que se estudiará próximamente.

En las estructuras mencionadas desde la (a) a la (c), el ZnO:F actuará como el semiconductor ventana que servirá para formar la heterounión rectificadora con el material absorbedor. Los parámetros de elaboración serán: Ts=425°C, concentración molar de 0.05 para el AZ, razón de impurificación F/Zn=0.7, espesor de la película de 0.2µm, las tasas de flujos de gas y solución de 10 l/min y de 16 ml/min, respectivamente. Si el uso es de un contacto conductor transparente, como en la estructura (d), entonces se requiere de un espesor de 0.5 µm y una Ts= 475°C; o bien, de un tratamiento a 350°C en una atmósfera de hidrógeno por 5 minutos.

De esta forma, el material elaborado en este estudio cubre todos los rangos de aplicación en estructuras fotovoltaicas: contacto conductor transparente y capa activa tipo-n.

CONCLUSIONES

El objetivo fundamental del presente trabajo se ha centrado en la elaboración de películas delgadas de ZnO:F mediante el proceso rocío pirolítico y el estudio de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas en función de las condiciones de depósito, para después, en base a los resultados, estimar una posible aplicación en una estructura fotovoltaica.

De las actividades realizadas en el desarrollo del presente trabajo y como resultado del estudio de las propiedades del material elaborado se puede concluir lo siguiente:

- a) El proceso rocío pirolítico es práctico. La tecnología de control es muy simple, sencilla y económica comparada con otros procesos tales como Depósito por Vapor Químico (CVD), Pulverización Catódica y Evaporación Térmica al Vacío; además, es compatible con otras tecnologías para la elaboración de estructuras fotovoltaicas. El proceso involucra varios parámetros, los cuales, deben de ser controlados cuidadosamente para elaborar películas semiconductoras con características físicas reproducibles. Dentro de los más importantes esta la temperatura de sustrato T_s la cual, debe de controlarse con rangos de precisión de $\pm 5^\circ\text{C}$ para evitar enfriamientos bruscos del sustrato al momento del rocío. Los otros parámetros: tasa de flujo de gas y de solución afectan considerablemente la razón de crecimiento y la calidad óptica del material. Teniendo fijos las tasas de flujo de gas y de solución se encontró que la concentración molar de la solución de partida, que es otro parámetro del proceso, influye fuertemente en la razón de crecimiento. En este trabajo, a menos que se hayan especificado otras condiciones, las películas de ZnO:F fueron elaboradas con una concentración 0.05M de acetato de zinc disuelto en una mezcla 3:1 de metanol y agua a la que se le agregó el impurificante NH_4F , usando una tasa de flujo de gas y solución de 10 l/min y 16 ml/min, respectivamente.
- b) Al analizar la razón de crecimiento en función de la temperatura de sustrato se infiere que, para las tasas de flujos y concentración molar indicados, ésta disminuye conforme T_s aumenta hasta llegar a un valor mínimo del orden de 180 Å/min, independientemente de la razón F/Zn de impurificación en la solución de partida. Por lo cual el proceso de crecimiento debe de estar controlado por la dinámica del gas y las gotas del rocío. Para temperaturas comprendidas desde 400 °C a 475 °C, se observa que la incorporación del impurificante NH_4F a la solución de partida, aumenta la razón de crecimiento. Este aumento en la tasa de crecimiento es el primer indicio de que el fluor se incorpora al ZnO. Por otra parte, la concentración molar de la solución de partida así como una combinación de tasas de flujo de gas y solución menores a las anteriores, permiten tener crecimiento térmicamente activado de películas de ZnO con dos regiones de crecimiento: cinético y difusivo. Por lo anterior, se puede concluir que el tipo de crecimiento de películas delgadas de ZnO sobre vidrio, mediante el proceso RP, depende de la concentración molar de la solución fuente, de la T_s y de las tasas de flujo de gas y de solución.

- c) Con respecto a la dinámica de crecimiento, se tiene que para $T_s < 400$ °C ésta es dominada por el tamaño de las gotas del rocío, que al llegar al sustrato se impactan formando discos que influyen en las características estructurales de las películas. Para $T_s \geq 425$ °C el crecimiento está dominado por un proceso de vapor químico, produciendo películas lisas libres de imperfecciones superficiales.
- d) Las propiedades cristalográficas del material elaborado presentan las siguientes características. Para películas de ZnO sin impurificar la orientación cristalográfica depende de la T_s , teniéndose un crecimiento preferencial con el eje c normal al plano de la película, únicamente para $T_s > 400$ °C. Para T_s menores, la orientación cristalográfica es al azar, predominando la (100) para una $T_s = 300$ °C. Al agregar NH_4F a la solución de partida y para $T_s = 300$ °C, se observa una disminución en la cristalinidad del material, conforme la razón F/Zn aumenta. Esto se puede relacionar con una reacción pirolítica incompleta de las especies reactantes. Por otra parte, para una razón F/Zn fija, la temperatura de sustrato afecta considerablemente la estructura cristalina del ZnO:F, observándose el predominio de un crecimiento preferencial con el eje c normal al plano de la película conforme T_s aumenta. Para una $T_s = 425$ °C, el crecimiento preferencial no es afectado por la razón F/Zn de la solución de partida; pero, el tamaño de grano cristalino disminuye conforme F/Zn aumenta debido probablemente a la formación de ZnF_2 , compuesto que se puede formar preferencialmente debido a que la energía de enlace de la molécula F-Zn es mayor que la de la molécula O-Zn.
- e) La técnica de Reacción Nuclear Resonante ha demostrado la incorporación de flúor en las películas elaboradas. Aunque la concentración de flúor detectada es muy baja en el material producido, su efecto en las propiedades estructurales y eléctricas es evidente. Para correlacionar la cantidad de flúor incorporado con la cantidad de flúor en la solución de partida, es necesario realizar futuras investigaciones incrementando el espesor del material, para obtener una menor incertidumbre en las medidas.
- f) El análisis óptico de las películas producidas permite inferir lo siguiente: Al analizar las propiedades ópticas en función de la temperatura de sustrato de las películas sin impurificación, se encontró que el material producido presenta transiciones de banda directas con un ancho de banda óptico de energías prohibidas de $E_{OP} = 3.26$ eV, el cual no cambia con T_s . La transmisión promedio, T_{prom} , en el visible aumenta conforme aumenta T_s hasta llegar a un valor máximo de 94%, correspondiendo para una $T_s = 450$ °C, después, disminuye ligeramente. Este aumento es atribuido a un aumento en el tamaño de grano cristalino. Con respecto a las muestras impurificadas, la T_{prom} no se ve afectada prácticamente por la razón de impurificación F/Zn, y para $T_s \geq 400$ °C la transmisión de capa es del orden del 90%. El índice de refracción del material se ve afectado por el tamaño de grano cristalino, teniéndose valores promedio de 1.9 para películas elaboradas con una $T_s = 500$ °C que corresponden a películas con un grano cristalino mayor. La razón de impurificación F/Zn cambia las propiedades ópticas del material, de forma tal que, para muestras elaboradas con una $T_s = 425$ °C, el índice de

refracción crece conforme aumenta la razón F/Zn. Este efecto también está relacionado con el tamaño de grano. Al analizar el comportamiento del ancho de banda óptico de energías prohibidas con respecto a la razón de impurificación F/Zn se observa que hay un ensanchamiento en él conforme F/Zn aumenta, llegándose a tener un valor máximo de 3.38 eV.

- g) Las características eléctricas medidas indican que el material elaborado, para $T_s \geq 375$ °C sin impurificación, es un material no estequiométrico. La conductividad en la oscuridad crece conforme la razón F/Zn aumenta. Los valores máximos encontrados corresponden a una $T_s = 425$ °C con una F/Zn=0.7. Dichas muestras presentan una conductividad del tipo-n la cual fue confirmada con los experimentos de Efecto Hall. Por otra parte, la concentración de portadores crece conforme la razón F/Zn aumenta, demostrando que existe una incorporación de flúor en el material; aunque no todo el flúor incorporado, que es del orden de 10^{20} átomos/cm³, es eléctricamente activo.
- h) El material ZnO:F elaborado presenta un comportamiento estable con respecto a tratamientos térmicos en aire; es decir, la conductividad eléctrica así como la transmisión óptica no se ven afectados considerablemente con este tipo de tratamientos. Esta es una mayor evidencia de la incorporación del flúor. Por otra parte, los tratamientos térmicos con hidrógeno transforman al material en un semiconductor degenerado, con resistencias de capa aceptables para una aplicación como un contacto conductor transparente.

Trabajos futuros de investigación deberán de hacerse para una mejor comprensión de los fenómenos de transporte eléctrico en éste material. Dentro de estos tenemos:

- 1: El comportamiento eléctrico con respecto a la temperatura (desde -150 °C hasta 250 °C), lo que permitirá conocer la energía de activación de los niveles donadores debidos a la incorporación del flúor.
- 2: El comportamiento de la movilidad con respecto a la temperatura para conocer la manera en que las fronteras de grano cristalino afectan la conductividad.
- 3: Análisis óptico en el la región del infrarrojo (1.5 μ m hasta 10 μ m) para conocer la longitud de onda de plasma y determinar la masa efectiva de los portadores de carga.

Todos los resultados optoelectrónicos y estructurales encontrados en el presente trabajo permiten concluir que, partiendo de una concentración 0.05M para el AZ y con una razón de impurificación

F/Zn = 0.7 en la solución de partida, permiten elaborar, por el proceso de rocío pirolítico usando una $T_s=425\text{ }^\circ\text{C}$, un material semiconductor con las siguientes características físicas:

Orientación cristalográfica: Crecimiento preferencial con el eje c perpendicular a la superficie del sustrato con un tamaño de grano cristalino del orden de 270 Å.

Transmisión Óptica en el Visible : 92%

Transiciones Ópticas: Directas con un ancho de banda $E_{OP}= 3.38\text{ eV}$

Conductividad Eléctrica : $\sigma_D = 8.9\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, semiconductor tipo-n

Concentración de Portadores: $n = 1\times 10^{19}\text{ }(\text{cm})^{-3}$

Movilidad : $\mu = 5\text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$

Estabilidad Térmica en Aire a 450 °C : Aceptable

Tratamiento térmico en H_2 : Aumenta σ y μ . Transforma al material en un semiconductor degenerado.

Estas características permiten concluir que el material elaborado es un buen candidato para formar una estructura fotovoltaica. El valor grande de E_{OP} y su alta conductividad, permitirá su uso como una capa ventana actuando como el material colector-conversor en la estructura fotovoltaica. Las estructuras que son factibles de hacerse están en vías de estudio y están basadas en absorbedores como: Cu_2S , elaborado por baño químico con tratamiento químico post-depósito; CuInSe , elaborado por electrolitos o por electrodeposición o por evaporación térmica con selenización posterior. Por otra parte, en muchos materiales semiconductores que son elaborados por procesos químicos, es necesario llevar a cabo tratamientos post-depósito para mejorar la calidad eléctrica del material. Estos tratamientos pueden ser compatibles con el que se requiere para aumentar la conductividad del ZnO:F , por lo que, en estos casos, el material puede ser usado como un contacto conductor transparente. Este puede ser el caso para celdas solares basadas en a-Si:H.

Las estructuras están basadas en materiales absorbedores baratos y procesos de elaboración sencillos para que de esta manera el producto final, la celda solar, sea económicamente competitiva.

El desarrollo de estas líneas de investigación se encuentran en proceso dentro de las actividades que se realizan en el Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M.

REFERENCIAS

1. Muhl S. Stephen, "Silicon Based Solar Cells and Technology", Editado por el Instituto de Investigaciones Económicas y Sociales ,D.F.(1992).
2. Mannoia A., "Advances in Materials Technology: Monitor of Solar Cells and their Industrial Applications", Issue No.31, March (1993).
3. Montly Energy Review, Journal of DOE,USA (1991).
4. J. Aranovich, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *J.Appl.Phys.*,**51**,4260 (1977).
5. G. Haacke, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 380 (1977).
6. Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granquist, *J.Appl.Phys.*,**64**,5117 (1988).
7. Ristov M., Sunadinovsky G.L., Grosdanov Y., *Thin Solid Films*,**149**,65 (1987).
8. J. Aranovich, A. Ortíz, and R.H. Bube, *J.Vac.Sci.Technol.*,**16**,994 (1979).
9. T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn.Appl.Phys.*,**24**,L605 (1985).
10. S. Major, A. Banerjee, and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*,**108**, 333 (1983).
11. S.N. Qiu, C.X. Qiu, and I. Shih, *Solar Energy Mater.*,**15**, 261 (1987).
12. S. Major, A. Banerjee, and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*,**122**, 31 (1984).
14. R. G. Gordon, and J. Hu, Final Technical Report, SERI Subcontract XX-8-18148-1 (1989).
15. J. Hu, R. G. Gordon, *Solar Cells*, **30**, 437 (1991).
16. V. P. Singh, and J. F. Jordan, *IEEE Electron Device Letts.*,**ED22**, 137 (1981).
17. M. S. Tomar, and F. J. García, *Thin Solid Films*,**90**, 419 (1982).
18. Darken S. L., and Gurry W. R., "Physical Chemistry of Metals", McGraw-Hill Book Co. (1953).
19. Handbook of Thin Film Technology, Eds. L.I.Maissek and R.Gland, McGraw-Hill Book Co. (1970).
20. Foex M., *Bull. Soc. Chim. Fr*, **11**, 6 (1944).
21. R. R. Chamberlin, and J. S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.*,**113**, 86 (1966).
22. R. R. Chamberlin, and J. S. Skarman, *Solid State Electr.*, **9**, 819 (1966).
23. K. L. Chopra, and S. R. Das, "Thin Film Solar Cells", Plenum Press, New York (1983).
24. K. L. Chopra, R. C. Kainthala, D. K. Pandya, and A. P. Thakoor, "Physics of Thin Film", Vol.12, Academic Press, New York (1982).
25. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
26. S. Oktik, *Prog. Crystal Growth and Charact.*,**17**, 171 (1986).
27. J. C. Vigue, and J. Spitz, *J. Electrochem. Soc.*, *Solid State Science and Technol.*,**122**, 585 (1975).
28. W. Briant, *J. Mater. Sci*, **12**, 1285 (1977).
29. C. M. Lampkin, *Prog. Crystal Growth and Charact.*,**1**, 405 (1979).
30. A. Banerjee, P. Nath, and K. L. Chopra, *Phys. Status Solid A*, **46**, 723 (1978).
31. A. Banerjee, S. R. Das, A. P. Thakoor, and K. L. Chopra, *Solid State Electron*, **22**, 495 (1979).
32. E. Shanthi, A. Banerjee, and K. L. Chopra, *Thin Solid Films*, **88**, 93 (1982).
33. J. C. Manificier, L. Szepessy, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 109 (1979).

34. S. Major, A. Banerjee, and K. L. Chopra, *J. Mater. Res.*, **1**, 300 (1986).
35. A. Ortiz, C. Falcony, M. Garcia and A. Sánchez, *J. Phys. D*, **20**, 670 (1987).
36. J. S. Maudes, and T. Rodríguez, *Thin Solid Films*, **69**, 183 (1980).
37. E. Shanti, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **51** (12), 6243 (1980).
38. Z. M. Jarzebski, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **71**, 13 (1982).
39. J. P. McKelvey, "Física del Estado Sólido y de Semiconductores", Edit. Limusa (1976).
40. H. E. Talley, and D. G. Daugherty, "Physical Principles of Semiconductors Devices", Edit. The Iowa State University Press, (1978).
41. A. P. Roth, and D. F. Williams, *J. Appl. Phys.*, **52** No. 11, 6685 (1981).
42. J. W. Orton, and M. J. Powell, *Rep. Progr. Phys.*, **43**, 1263 (1980).
43. M. L. Tang, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4069 (1978).
44. K. V. Shalimova, "Física de los Semiconductores", Edit. Mir (1975).
45. A. L. Fahrembruch, and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press (1983).
46. P. Kirev, "Física de Semiconductores", Cap. 8, Edit. Mir, 2a. Edición (1975).
47. E. Burstein, *Phys. Rev.*, **93**, 632 (1954).
48. T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London, Ser. B*, **67**, 775 (1964).
49. Tiburcio S. A., "Contribution à l'elaboration et a la caracterisation d'oxydes semiconducteurs transparents en couche mince obtenus par pyrolyse d'un aerosol genere par ultrasons: l'oxide de zinc dope a l'indium", These Docteur, L'Institut National Polytechnique de Grenoble, France (1989).
50. G. Frank, F. Kauer, and H. Kostlin, *Thin Solid Films*, **77**, 107 (1981).
51. G. Haqacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976).
52. D. B. Fraser, H. D. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1368 (1972).
53. R. W. Keyes, *J. Appl. Phys.*, **30**, 454 (1959).
54. V. K. Jain, and A. P. Kulkshreshtha, *Solar Energy Mater.*, **4**, 151 (1981).
55. G. Heiland, E. Mollwo, and F. Stöckmann, *Sol. State Phys.*, **8**, 191 (1959).
56. H. E. Brown, "Zinc Oxide-Properties and Applications", ILZRO, New York (1976).
57. G. Neumann, Cap. 3 Part. 1: "Current Topics in Materials Science, V7, Edited by E. Kaldis, North-Holland Publishing Co. (1981).
58. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", University Press, Ithaca, New York (1960).
59. F. A. Kröger, "The chemistry of imperfec crystal of imperfect crystals", Cap. 16 North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1964).
60. W. Göpel, U. Lampe, *Phys. Rev. B*, **22**, 6447 (1980).
61. R. Pommier, C. Gril, and J. Marucchi, *Metalurgical and Protective Coatings*, **2**, 91 (1980).
62. S. P. Singh, A. Raza, A. K. Sharma, O. P. Agnihotri, and L. M. Tevari, *Thin Solid Films*, **105**, 131 (1983).
63. T. Maruyama, and K. Fukui, *Japan Journal of Applied Physics*, **29**, NO. 9 L1705 (1990).
64. K. Hauffe, H. L. Vierk, *Z. Physik. Chem.*, **196**, 160 (1950).
65. E. Shanti, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, New Delhi, 1981.
66. C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **18**, 62 (1950).

67. J.O.Barnes,D.L.Leary,And A.G.Jordan, *J.Electrochem.Soc.*,**127**,1636 (1980).
68. D.G.Thomas,*J.Phys.Chem.Solids*,**9**, 31 (1958).
69. S.Major, A.Banerjee, K.L.Chopra, *Thin Solid Films*, **125**,179 (1985).
70. C.X.Qiu, I.Shih, *Solar Energy Mater.*,**13**, 75 (1986).
71. C.Gensch,K.Hauffe, *Z.Physik.Chem.*,**196**, 427 (1950).
72. G.A.Rosgonyi,W.J.Polito, *Appl.Phys.Lett.*, **8**,220 (1966).
73. G.A.Rosgonyi,W.J.Polito, *J.Vac.Sci.Technol.*,**6**,115 (1968).
74. J.Vuillot, *J.Vac.Sci.Technol.*,**9**, 87 (1971).
75. J.C.Yen,*J.Vac.Sci.Technol.*,**12**, 47 (1975).
76. O.Caporaletti, *Solar Energy Mater.*,**7**, 65 (1982).
77. I.Shi,C.X.Qui, *J.App.Phys.*,**58**, 2400 (1985).
78. A.Reisman,M.Berkenblit, S.A.Chan,J.Angilello, *J.Electron.Mater.*,**2**, 177 (1973).
79. M.Shimizu, T.Horii,T.Shiosaki,A.Kawabata,*Thin Solid Films*,**96**,149 (1982).
80. J.K.Mc.Nobbs, F.C.Gillespie,*J.Phys.Chem.Solids*, **31**,2353 (1970).
81. C.Eberspacher,A.L.Fahrenbruch,R.H.Bube, *Thin Solid Films*,**136**, 1 (1986).
82. S.Major,A.Banerjee,K.L.Chopra,K.C.Nagpal, *Thin Solid Films*,**143**, 19 (1986).
83. E.Mollwo,*Ann.Phys.*,**6**,230 (1948).
84. N.L.Kenigsber,A.N.Chernets, *Sov.Phys.Solid State*,**10**, 2235 (1969).
85. H.Watanabe, *Jpn.J.Appl.Phys.*,**9**, 418 (1970).
86. T.Hata,T.Minamikaya,O.Orimoto,T.Hada, *J.Cryst.Growth*,**47**,171 (1979).
87. S.Ohnishi, Y.Hirokawa, J.Shiosaki, A.Kawabata, *Jpn.J.Appl.Phys.*,**17**,773 (1978).
88. H.W.Lehmann,R.Widmer, *J.Appl.Phys.*,**44**,3868 (1973).
89. S.K.Ghandi,R.J.Field,J.R.Sheally, *Appl.Phys.Lett.*,**37**,449 (1980).
90. M.Janda,A.Kubovy,*Krist.Tech.*,**11**, k53 (1976).
91. G.Newman, *Phys.Status Solid (b)*, **105**, 605 (1981).
92. C.R.Crowell,V.L.Rideout,*Solid-State Electron.*,**12**,89 (1969).
93. J.R.Sheally,B.J.Baliga,R.J.Field,S.K.Ghandi, *J.Electrochem.Soc.*,**128**,558 (1981).
94. A.P.Roth,J.B.Webb,D.F.Williams, *Solid State Commun.*,**78**36(1982).
95. A.P.Roth,J.B.Webb,D.F.Williams, *Phys.Rev.B.*,**25**,7836 (1982).
96. A.Sánchez, E.Sansores, *Procc.IX Reunión Nacional de Energía Solar, Octubre 2-4, Mérida Yuc.*, 273 (1985).
97. A.Ortíz, A.Sánchez, C.Falcony,M.H.Farias,G.A.Hirata,L.Cota-Araiza, *J.of Non-Cryst.Solid*, **103**, 9 (1988).
98. A.Sánchez, A.Ortíz, E.Sansores,J.Campos,P.K.Nair, *Procc. 8th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Florence,Italy*, 245 (1988).
99. A.Sánchez, A.Ortíz y J.Campos, *Procc. XII Reunión Nacional de Energía Solar, Puebla,Pue.*, 77 (1988).
100. H.F.Wolf, "Semiconductors", *Whyley-Interscience, John Wiley & Sons Inc.*, 1971.
101. L.Runyan, "Semiconductor Measurements and Instrumentation", *Texas Instruments Electronics Series, Mc. Graw-Hill*, 1975.
102. L.J.Van der Pauw, *Philips Res.Repts.*,**13**, 1 (1958).
103. L.J.Van der Pauw, *Philips Tech.Rev.*,**20**, 220 (1959).

104. "Annual Book of ASTM Standarts". American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., USA, (1974).
105. E.H.Hall , Am.J.Math.,2, 287 (1879).
106. W.A.Pliskin, E.E.Conrad, IBM J.Res.Dev.,8,43 (1969).
108. T.Minami, H.Sato, H.Sonohara, S.Takata, T.Miyata, I.Fukuda, Thin Solid Films, 253, 14 (1994).
109. J.Sanz Maudes and T.Rodriguez, Thin Solid Films, 69, 183 (1989).
110. J.Minila-Arroyo, J.A.Reynoso, E.Saucedo and J.C.Bourgoin, J.of Cryst. Growth, 68, 671 (1984).
111. J.M.Blocher Jr., Thin Solid Films, 77, 51 (1981).
112. N.F.Foster, J.Vac.Sci.Technol., 6, 111 (1969).
113. M.Janda, A.Kubovy, Krist.Tech., V11, pag K53 (1976).
114. E.Zironi, J.Rickards, A.Maldonado and R.Asozoza, Nucl.Instr.and Meth.Phys.Res., B45, 115 (1990).
115. R.Asozoza, A.Maldonado, J.Rickards, E.Zironi, Thin Solid Films, 203, 195 (1991).
116. J.C.Manifiacer, J.Gasiot, and J.P.Fillard, J.Phys.:E, Scientific Instruments, 9, 1002 (1976).
117. A.Sánchez, A.Ortiz, A.Tiburcio, aceptado para la 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice, France, 1995.
118. J.Narváz, A.Sanchez, J.Campos, Procc. XVIII Reunión Nacional de Energía Solar, 34 (1994), Hermosillo Son.