



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO FISICOQUÍMICO DE NUEVOS ÓXIDOS
CONDUCTORES TRANSPARENTES**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

ARTURO ISAÍAS MARTÍNEZ ENRÍQUEZ



TUTOR: DWIGHT R. ACOSTA NAJARRO AÑO: 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

tà nà dinōmaralà

Agradecimientos

La realización de este proyecto se debió a: las becas otorgadas por el CONACYT y DGEP, al Prof. Orest Pizio (IQUNAM) por el apoyo otorgado en el comienzo de mi estancia en el doctorado (proyecto 37323-E) y a la fructuosa discusión acerca de la utilidad de la ciencia en el tercer mundo. Por sus valiosos comentarios y apoyo en el laboratorio se agradece al Prof. Dwight Acosta en particular y también al Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). Por los fondos otorgados se reconoce al proyecto DGAPA IN-103705. Por la rigurosa y apropiada revisión del trabajo, se agradece a los Profs. Jorge Rickards (IFUNAM), Gustavo Tavizón (FQUNAM), Alexander Malik (INAOE), Hugo Torrens (FQUNAM), Chumin Wang (IIMaterUNAM), Noé Zuñiga (IQUNAM) y Juan Carlos Cheang (IFUNAM); por los comentarios a la primera versión, se agradece a los Profs. Armando Ortiz (IIMaterUNAM) y Stephen Muhl (IIMaterUNAM). También a innumerables colegas les agradezco la fructuosa discusión y apoyo en diversas técnicas de caracterización, principalmente al Prof. Lázaro Huerta, Jesús Ortega, Manuel Aguilar, Alejandro García, Gerardo Cedillo, Alcides López, Juan Gabriel Morales, Luís Rendón, Jacqueline Cañetas, Carlos Magaña, Carlos Flores, Roberto Hernández y Arturo Rodas. I also wish to acknowledge the support of the Institute of Semiconductors Chinese Academy of Sciences; particularly I would like to thank to Prof. Y.H. Chen for give me the opportunity to learn more about the chemistry and physics of low dimensional structures, and to the Ph.D. students J.L. Hu, Y.H. Jiao, J.P. Liu, H.Y. Zhou and Singer Bo for their hospitality.

RESUMEN.....	3
CAPÍTULO 01. CONSIDERACIONES PRELIMINARES.....	4
1.1. ÓXIDOS CONDUCTORES	4
1.2. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS ÓXIDOS.....	5
1.2.1. <i>Modelo de Drude</i>	7
1.2.1.1. Conductividad DC.....	7
1.2.1.2. Conductividad AC.....	8
1.2.2. <i>Semiconductores puros y dopados</i>	10
1.2.3. <i>Semiconductores altamente dopados</i>	11
1.2.4. <i>Mecanismos de dispersión que afectan la conductividad eléctrica en óxidos conductores</i>	12
1.2.4.1. Dispersión con la red.....	13
1.2.4.2. Dispersión con las impurezas neutras.....	14
1.2.4.3. Dispersión con las impurezas ionizadas	14
1.2.4.4. Dispersión con las fronteras de grano.....	17
1.2.4.5. Efectos conjuntos de los distintos mecanismos de dispersión	21
1.3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS ÓXIDOS CONDUCTORES	22
1.3.1. <i>Interacción de la luz con los sólidos</i>	22
1.3.2. <i>Constantes ópticas</i>	22
1.3.3. <i>Modelado de las propiedades ópticas de óxidos conductores</i>	23
1.3.3.1. Cálculo de las constantes ópticas mediante el modelo de Drude.....	24
1.3.3.2. Efectos del sustrato.....	25
1.4. PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS CONDUCTORES.....	29
1.4.1. <i>Métodos de preparación</i>	29
1.4.1.1. Depósito por vapores químicos	30
1.4.1.2. Rocío pirolítico.....	30
1.4.1.3. Otras técnicas de depósito	33
1.4.1.4. Comparación entre los métodos de depósito	33
1.4.2. <i>Mecanismo de crecimiento de películas delgadas</i>	36
1.5. APLICACIONES DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS CONDUCTORES.....	37
1.5.1. <i>Hornos transparentes y ventanas de selección espectral</i>	37
1.5.2. <i>Electrocromismo y baterías recargables</i>	38
1.5.3. <i>Fotocatálisis</i>	39
1.5.4. <i>Diodos emisores de luz y pantallas planas</i>	41
CAPÍTULO 2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS CONDUCTORES	43
2.1 INTRODUCCIÓN.....	43
2.2. PROPIEDADES ÓPTICAS.....	43
2.2.1. <i>Determinación del coeficiente de absorción</i>	43
2.3. MEDICIONES DE ESPESOR DE PELÍCULAS DELGADAS.....	46
2.3.1. <i>Métodos ópticos</i>	46
2.3.2. <i>Métodos mecánicos</i>	48
2.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS	49
2.4.1. <i>Método de van der Pauw</i>	50
2.5. EQUIPO UTILIZADO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	53
CAPÍTULO 3. LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO EN LA PREPARACIÓN DE ÓXIDOS CONDUCTORES BASADOS EN ÓXIDOS DE INDIO Y ESTAÑO	54
3.1. EQUIPOS DE ROCÍO.....	54
3.1.1. <i>Producción del rocío</i>	54
3.1.2. <i>Temperatura del sustrato</i>	55
3.1.3. <i>Disolventes</i>	55
3.2. FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR EL MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO.....	56
3.2.1. <i>Aspectos físicos</i>	56

3.2.2. Aspectos químicos.....	56
3.3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE INDIO Y SUS DOPAJES.....	58
3.3.1. Detalles experimentales.....	59
3.3.2. Propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas delgadas de In_2O_3	60
3.3.2.1. Dependencia de la distancia boquilla-sustrato, de la presión del gas acarreador y de la concentración de la solución de partida.....	60
3.3.2.2. Dependencia de la temperatura de sustrato.....	62
3.3.2.3. Dependencia del sustrato.....	64
3.3.3. El dopaje con estaño.....	67
3.3.3.1. Detalles experimentales.....	68
3.3.3.2. Propiedades estructurales.....	68
3.3.3.3. Propiedades eléctricas.....	71
3.3.3.4. Propiedades ópticas.....	74
3.4. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO Y SUS DOPAJES.....	75
3.4.1. Detalles experimentales.....	75
3.4.2. Propiedades estructurales.....	76
3.4.3. Propiedades eléctricas y ópticas.....	78
3.4.4. El dopaje con flúor.....	80
3.4.5.1. Detalles experimentales.....	80
3.4.5.2. Propiedades estructurales.....	81
3.4.5.3. Análisis cuantitativo en películas de FTO.....	85
3.4.5.3. Propiedades eléctricas y ópticas.....	92
CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE UN NUEVO ÓXIDO CONDUCTOR TRANSPARENTE: ÓXIDO DE INDIO DOPADO CON TUNGSTENO.....	98
4.1. INTRODUCCIÓN.....	98
4.2. DETALLES EXPERIMENTALES.....	102
4.3. RESULTADOS.....	103
4.3.1. Estructura.....	103
4.3.2. Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.....	109
4.3.3. Propiedades eléctricas.....	114
CAPÍTULO 5. ESTUDIO DE NUEVOS ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES BASADOS EN ÓXIDO DE ZINC Y ÓXIDO DE ESTAÑO.....	117
5.1. INTRODUCCIÓN.....	117
5.2. DETALLES EXPERIMENTALES.....	119
5.3. RESULTADOS.....	119
5.3.1. Estructura.....	119
5.3.2. Propiedades eléctricas y ópticas.....	124
CONCLUSIONES.....	128
Conclusiones particulares.....	128
Conclusiones generales.....	132
LISTA DE ARTÍCULOS REALIZADOS DURANTE EL DOCTORADO.....	133
AGRADECIMIENTOS.....	134
REFERENCIAS.....	135

RESUMEN

Se sabe que los metales son excelentes conductores de la electricidad, en cambio la mayor parte de dieléctricos son transparentes a la luz visible; sin embargo, existe un reducido número de materiales que presentan simultáneamente ambas propiedades, es por ello que estos materiales son de gran interés. Los materiales que combinan satisfactoriamente estas propiedades son algunos óxidos de metales pesados en configuración de películas delgadas. Los óxidos conductores transparentes (OCT) se preparan a través de una gran variedad de técnicas; sin embargo, debido al bajo costo y a la obtención de propiedades adecuadas, en este trabajo se emplea la técnica de rocío pirolítico.

Aunque el estudio y uso de los conductores transparentes ha sido desarrollado por varias décadas, la investigación en ciencia básica es aún activa, debido a que no se han explicado contundentemente las relaciones entre las condiciones de depósito-propiedades optoelectrónicas y los cambios de estas propiedades con el dopaje. En el terreno de la ciencia aplicada, este campo de investigación se encuentra en la misma condición, ya que se están buscando nuevos óxidos conductores y además se investiga la modificación de las propiedades de los ya existentes para el desarrollo de nuevas aplicaciones. A pesar de la dificultad, este trabajo se enfoca en ambas vertientes, es decir, en el estudio de los óxidos conductores transparentes “clásicos”, tales como el In_2O_3 y el SnO_2 , en los cuales se buscan las condiciones óptimas de preparación y su relación con los mecanismos de transporte y las propiedades opto-electrónicas. Para ello se utilizaron distintas técnicas de caracterización, con las cuales se encontró de manera experimental la reducción de la energía de banda prohibida, que se presume partiendo del desplazamiento de la banda de valencia cuando se aumenta la concentración de impurezas ionizadas; los resultados experimentales se avalan con la teoría desarrollada por otros investigadores, los cuales asignan este comportamiento a los efectos de muchos cuerpos; también se estudian las relaciones estructura-propiedades opto-electrónicas. Por otro lado, se investigaron dos óxidos conductores transparentes nuevos, basándose en dopajes tipo n, el primero con la sustitución del catión (In) por tungsteno, el cual se propuso por la posibilidad de donar tres electrones libres a la banda de conducción, lo cual provocaría un aumento en la conductividad eléctrica, introduciendo una baja concentración de impurezas. Para el diseño del otro OCT, se empleó la sustitución de los aniones oxígeno por átomos flúor en las redes del ZnO y del SnO_2 . De la investigación realizada, se encontró que debido a la alta movilidad del $\text{In}_2\text{O}_3:\text{W}$, se plantea la posibilidad de que el tungsteno funciona como donador de un solo electrón y que en $\text{ZnO-SnO}_2:\text{F}$ la baja movilidad se debe a la presencia de granos muy pequeños, lo cual provoca una baja concentración de acarreadores promedio.

CAPÍTULO 1. CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Como se verá a lo largo de este capítulo la ciencia y tecnología de los óxidos conductores es muy interesante desde ambos puntos de vista; además, la modificación de sus propiedades es un reto desde el punto de vista de la química, la física, la ciencia de los materiales y la electrónica. En la primera parte de este capítulo se describe brevemente la teoría que servirá para comprender el comportamiento de los óxidos conductores; además, se desarrollan algunos modelos basados en la teoría que son útiles para la mayor comprensión de ésta y de los resultados experimentales (presentados brevemente en este capítulo). En la parte intermedia se encontrará una revisión exhaustiva acerca del depósito de películas delgadas de óxidos conductores transparentes (OCTs) por diversas técnicas, haciendo hincapié en los resultados ópticos y electrónicos (transmitancia y conductividad) obtenidos por diversos autores por distintas técnicas. En la parte final de este capítulo se describen algunas de las aplicaciones de los OCTs, enfocándose en los parámetros más importantes según la aplicación a la que están destinados tales óxidos.

1.1. Óxidos conductores

Debido a que el oxígeno es un gas reactivo que se encuentra en el aire, los óxidos son los compuestos que más abundan en la superficie terrestre. La mayoría de los óxidos, en particular las combinaciones simples y complejas de silicio y oxígeno en forma cristalina o amorfa, son aislantes. Entonces, la razón por la cual surge la ciencia de los óxidos conductores es debida a las fascinantes propiedades conductoras de algunos óxidos.

Las películas delgadas de óxidos conductores que simultáneamente presentan una alta transparencia óptica (llamados óxidos conductores transparentes) tienen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, tales como electrodos transparentes en fotodetectores, antenas transparentes, superficies antiestáticas en satélites, hornos transparentes, invernaderos, pantallas de cristal líquido, celdas solares fotovoltaicas y dispositivos electrocrómicos [1]. En la figura 1.1, se presenta la fotografía de una película de un OCT, en la cual se manifiestan ambas propiedades, es decir, la conductividad al pasar la energía eléctrica para encender el diodo emisor de luz (LED) y la transparencia óptica al observarse a través de ella el escudo de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La combinación eficiente de conductividad y transparencia se puede lograr mediante la fabricación de películas extremadamente delgadas de metales tales como oro, plata o cobre, pero desafortunadamente la transmitancia es baja ~50% y sus propiedades no son estables [2]. El tipo de materiales que cumplen con los requisitos de conductividad, transparencia y estabilidad son los óxidos conductores con una banda prohibida amplia (> 3.0 eV). El primer óxido conductor transparente descubierto en 1907 fue el CdO [2]. Sin embargo, los desarrollos tecnológicos empezaron a partir de 1940, debido a la gran variedad de aplicaciones industriales. Las propiedades básicas de estas películas que son de gran importancia en las aplicaciones prácticas son la

estructura, morfología, conductividad eléctrica y transmitancia óptica. Estas propiedades pueden alterarse selectivamente introduciendo distintas impurezas (dopantes) o cambiando las técnicas de crecimiento [3,4]. Idealmente, la transmitancia y la conductividad deben ser tan grandes como sea posible. Sin embargo, la presencia simultánea de tales propiedades no puede ser posible, ya que estas dos propiedades son inversamente proporcionales, es decir, no es posible tener una alta conductividad sin sacrificar la transparencia.

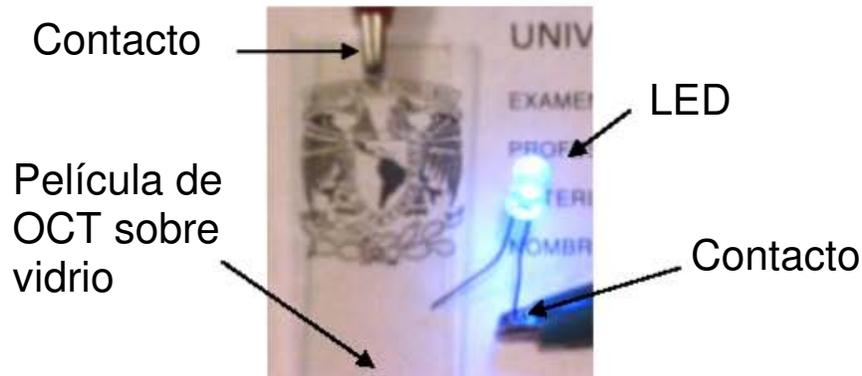


Figura 1.1. Fotografía de un OCT en la que se manifiestan la alta conductividad eléctrica y la alta transparencia (Tomada en el Instituto de Física-UNAM).

Entre los óxidos más utilizados se encuentran: SnO_{2-x} , $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$, Cd_2SnO_4 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ y el Zn_2SnO_4 que presentan conducción tipo n [4-11]. Sin embargo, muy recientemente se prepararon materiales con características adecuadas con conducción tipo p, entre ellos se encuentran: CuAlO_2 , CuGaO_2 , SrCu_2O_2 , AgInO_2 y $\text{ZnO}:\text{N}$ [3]. Los compuestos que se preparan intrínsecamente, es decir sin impurezas dopantes intrínsecas o extrínsecas, presentan una resistividad eléctrica muy alta (del orden de $10^9 \Omega\text{-cm}$), es decir son aislantes. La baja resistividad que se requiere para las distintas aplicaciones mencionadas anteriormente se alcanzan de dos formas: Creación de dopantes intrínsecos por defectos de la red y con la introducción de dopantes extrínsecos (átomos distintos a los que forman el óxido); éstos pueden ser aniones o cationes con distinto estado de oxidación que los átomos originales.

1.2. Propiedades eléctricas de los óxidos

Los sólidos generalmente se clasifican por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente [12-14]. Por ejemplo los semiconductores presentan valores en el intervalo de 10^2 a 10^9 Ohm-cm , dependiendo fuertemente de la temperatura. Definiendo a un aislante de manera arbitraria, se dice que tiene una resistividad mayor a $10^{14} \Omega\text{-cm}$ y los metales presentan una resistividad eléctrica menor a 10^2 Ohm-cm [13,14]. Entre los dispositivos que se construyen utilizando semiconductores, se encuentran, los transistores, diodos, celdas fotovoltaicas, detectores y termisores [14]. Como se verá más adelante, los materiales tienen concentraciones de acarreadores de carga representativas para cada grupo de material, dependiendo de la resistividad eléctrica, por ejemplo, si son metales, semimetales o semiconductores (ver figura 1.2). Además, se sabe que el comportamiento

electrónico de un sólido, se debe a la amplitud de la banda prohibida, que se define como la diferencia de energías entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia. Así, en la teoría de bandas un semiconductor se puede definir como un sólido que tiene una banda prohibida de alrededor de 1 eV (los semiconductores de banda prohibida amplia, tales como los óxidos conductores transparentes presentan bandas prohibidas mayores que 3 eV), ver figura 1.3 [12].

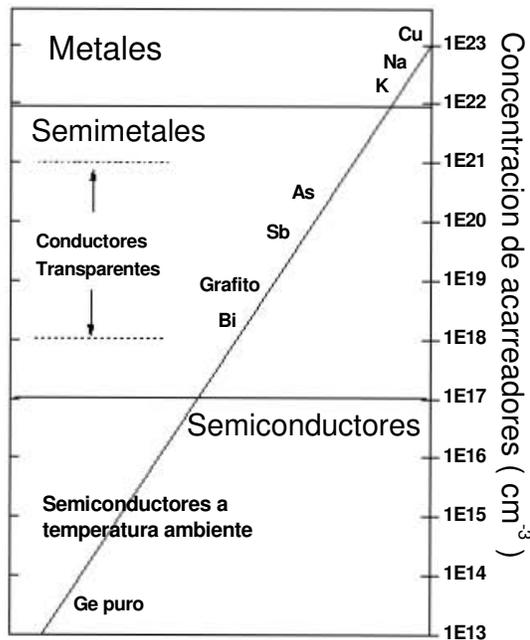


Figura 1.2. Clasificación de los materiales en metales, semimetales, semiconductores y aislantes, según la concentración de acarreadores típica para cada uno de los grupos.

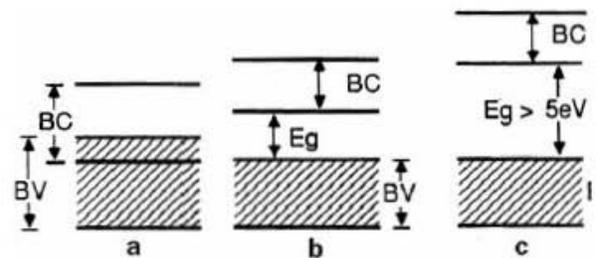


Figura 1.3. Diagrama esquemático de la agrupación de los electrones en bandas energéticas para (a) un metal, (b) un semiconductor y (c) un aislante, Donde BC es la banda de conducción, BV es la banda de valencia y E_g es la amplitud de la banda prohibida.

En física y química de semiconductores, se utiliza la siguiente nomenclatura. Un semiconductor con la fórmula química AB, donde A es un elemento de la familia III y B es un elemento de la familia V, es llamado compuesto III-V, tal como el InAs y el AlAs. Si A es de la familia II y B de la familia VI, el compuesto es II-VI, por ejemplo el ZnS y el CdS. También existen semiconductores IV-IV, por ejemplo, el SiC. Utilizando esta nomenclatura, los óxidos conductores transparentes son compuestos A-VI, es decir, el óxido de zinc es un compuesto II-VI, el óxido de indio es III-VI y el óxido de estaño es un semiconductor IV-VI.

Ciertas impurezas e imperfecciones afectan drásticamente las propiedades eléctricas de un semiconductor. Por ejemplo, si se añade boro (III) a silicio (IV) en una proporción de 1 átomo de B

por 10^5 átomos de Si, la conductividad a temperatura ambiente aumenta en una proporción de 10^3 con respecto a Si puro [14].

1.2.1. Modelo de Drude

En 1900, tres años después de que J.J. Thompson descubrió el electrón, Drude formuló una teoría para explicar la conducción eléctrica y térmica en los materiales, utilizando la teoría cinética de los gases en los sólidos; a pesar de que las densidades de electrones son cientos de veces más grandes que las de un gas clásico en condiciones normales de presión y temperatura.

A diferencia de los gases ideales, en los sólidos existen por lo menos dos tipos de partículas (electrones y núcleos). Para simplificar el modelo, Drude asumió que las partículas positivas se encuentran inmóviles y que los electrones se encuentran libres (electrones de conducción). Entonces, los electrones de conducción de masa m^* , se mueven en una matriz de iones pesados e inmóviles. En la tabla 1.1 se dan las densidades de electrones para diversos metales y algunos conductores transparentes. Como se observa en la tabla 1.1, las densidades de electrones son mucho mayores en los metales que en los conductores transparentes.

1.2.1.1. Conductividad DC

Cuando se somete un óxido conductor a una diferencia de potencial, se origina en cada punto un campo eléctrico de intensidad \vec{E} , entonces, el electrón experimenta una fuerza $\vec{F} = q\vec{E}$ con movimiento uniformemente acelerado entre dos colisiones. Tomando un tiempo promedio de colisión (τ), Drude llegó a:

$$\rho = \frac{m^*}{n_e q^2 \tau} = \frac{1}{qn_e \mu} = \frac{1}{\sigma} \quad (1.1)$$

donde ρ es la resistividad eléctrica, σ es el inverso de la resistividad, es decir, la conductividad. A partir de esta última ecuación, podemos calcular la conductividad a partir de constantes conocidas, a excepción de τ (tiempo de relajación) o μ (movilidad), esta última se relaciona con el tiempo de relajación como:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (1.2)$$

Con propósitos de comparación, en la tabla 1.1 se reportan las resistividades, los tiempos de relajación y las movilidades reportadas a temperatura ambiente para diversos materiales metálicos y conductores transparentes.

Tabla 1.1. Principales parámetros eléctricos reportados para distintos metales y óxidos conductores.						
Material	Z	$n_c(10^{20}/\text{cm}^3)$	$\rho (\mu\Omega\text{-cm})$	$\tau (10^{-15} \text{ s})$	$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$	Referencia
Li(78K)	1	440	8.55	8.8	16.6	[12]
Cu	1	847	1.56	27	47.3	[12]
Ag	1	586	1.51	40	70.6	[12]
Au	1	590	2.04	30	51.9	[12]
Zn	2	1320	5.5	4.9	8.6	[12]
Cd	2	927	6.8	5.6	9.9	[12]
In	3	1150	8.0	3.8	6.8	[12]
Sn	4	1480	10.6	2.3	4.0	[12]
Pb	4	1320	19.0	1.4	2.5	[12]
Sb	5	1650	39	0.55	1.0	[12]
ZnO:Al	-	15	130	6.38	32	[10]
ZnO:Ga	-	14.5	120	7.17	36	[10]
ZnO:Ti	-	6.2	560	3.59	18	[10]
ZnO:F	-	5.0	400	6.18	31	[10]
In ₂ O ₃	-	0.8	2700	5.98	30	[15]
SnO ₂	-	1.6	5500	1.39	7	[16]
SnO ₂ :F	-	8.7	360	3.99	20	[16]
In ₂ O ₃ :Mo	-	3.5	170	19.93	100	[17]
In ₂ O ₃ :Sn	-	25	72	6.78	34	[4]*
In ₂ O ₃ :Sn	-	8	480	3.19	16	[15]
Cd ₂ SnO ₄	-	1.2	2500	3.99	20	[18]
ZnO:N	-	0.0073	3×10^6	0.26	1.3	[19]
CuGaO ₂	-	0.017	15×10^6	0.05	0.23	[3]
CuAlO ₂	-	0.0013	1×10^6	2.07	10.4	[3]

* El valor de conductividad más alto reportado hasta el momento en In₂O₃:Sn.

1.2.1.2. Conductividad AC

Para obtener las propiedades ópticas de un material conductor es conveniente considerar las fuerzas que actúan sobre un electrón. La ecuación de movimiento del electrón se escribe como [20]:

$$m^* \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} = -m^* \gamma \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} - q\vec{E} \quad (1.3)$$

donde \vec{x} es la posición del electrón, m^* es la masa efectiva, γ es la constante de amortiguamiento (inverso del tiempo de relajación τ), q es la carga del electrón y \vec{E} es el campo eléctrico. Si se considera la oscilación coherente de las cargas electrónicas en una barra sólida macroscópica, a un tiempo dado, la carga negativa se acumulará en un lado de la barra, dando un exceso de carga positiva en el lado opuesto, para preservar la electroneutralidad. El efecto neto es producir un campo eléctrico macroscópico, conocido como campo despolarizador que actúa sobre la carga eléctrica de un electrón, resultando la fuerza de Lorentz, $-q\vec{E}$. Si el campo varía armónicamente con el tiempo a una frecuencia ω , como $e^{i\omega t}$, la solución se escribe de la siguiente forma:

$$\bar{x} = \frac{q\bar{E}}{m^* \omega(\omega - i\gamma)} \quad (1.4)$$

Como la polarización macroscópica es $\bar{P} = -n_e q \bar{x}$, donde n_e es la concentración de electrones. La polarización del plasma se expresa como:

$$\bar{P} = -\frac{n_e q^2 \bar{E}}{m^* \omega(\omega - i\gamma)} \quad (1.5)$$

Esta ecuación nos da sólo la polarización de los electrones libres, pero existen otros efectos a la polarizabilidad [21]. Como la susceptibilidad (χ) se define como la polarización por unidad de campo por unidad de volumen y la permitividad eléctrica se define en términos de \bar{E} y \bar{P} , tenemos:

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \bar{P} = \epsilon_0 \bar{E} + \epsilon_0 \chi \bar{E} = (1 + \chi) \epsilon_0 \bar{E} = \epsilon \bar{E} \quad (1.6)$$

Donde \bar{D} es el desplazamiento eléctrico. Definiendo la permitividad eléctrica relativa, de (1.6) se deduce que:

$$\epsilon^* = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi = 1 + \chi_{ev} + \chi_p + \chi_f + \dots \quad (1.7)$$

Donde χ_{ev} es la contribución de los electrones de valencia, χ_p es la contribución de los electrones libres y χ_f es la contribución de los fonones a la susceptibilidad. Si se asume que χ_{ev} es la misma para todas las longitudes de onda (λ) y despreciando la contribución de los fonones, se define $\epsilon_\infty = 1 + \chi_{ev}$; así, la contribución a la susceptibilidad de los electrones libres se escribe como:

$$\chi_p = -\frac{n_e q^2}{\epsilon_0 m^* \omega(\omega - i\gamma)} \quad (1.8)$$

Entonces, la permitividad eléctrica relativa es:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{n_e q^2}{\epsilon_0 m^* \omega(\omega - i\gamma)} \quad (1.9)$$

generalmente re-escrita como [20]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma)} \right] \quad (1.10)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma, escrita como:

$$\omega_p^2 = \frac{n_e q^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*} \quad (1.11)$$

Formalmente ω_p es la pulsación del plasma. Pero en la mayor parte de la literatura, a esta cantidad se le conoce como frecuencia de plasma, omitiendo el factor 2π . De acuerdo con el uso común, se usará de aquí en adelante el término frecuencia de plasma. La última ecuación es la definición del “borde del plasma”, debido a que a esta frecuencia existe el cambio de la reflectancia de casi cero a cerca de 100% en los metales convencionales.

1.2.2. Semiconductores puros y dopados

Las propiedades de un cristal perfecto de un compuesto estequiométrico y puro son llamadas propiedades intrínsecas; en cambio si se adicionan impurezas o defectos son llamadas propiedades extrínsecas. Si a un semiconductor se le adicionan impurezas aceptoras de electrones, este es de tipo p, y si se adicionan impurezas donadoras de electrones se dice que es de tipo n. En los óxidos el dopaje tipo n se puede lograr por la sustitución de un catión con alto estado de oxidación (ej. Sn^{4+} por In^{3+}), o por un anión de carga pequeña F^- por O^{2-} , o disminuyendo el contenido de oxígeno (vacancias de oxígeno) [12-14].

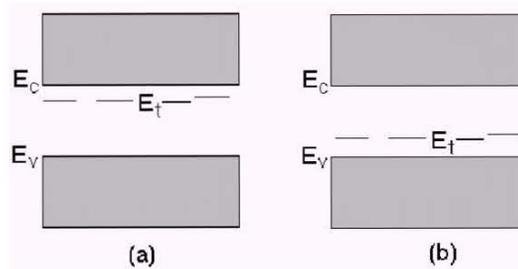


Figura 1.4. Estados de impureza para (a) un semiconductor tipo n y (b) para un semiconductor tipo p.

Si a un semiconductor se le introducen impurezas donadoras o aceptoras de electrones, los átomos de impureza crearán niveles discretos localizados en la banda prohibida [13], ver figura 1.4. A temperaturas bajas, cuando la energía térmica es insuficiente para que los electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción, debido a la ionización de los niveles de impureza, surgirán portadores de carga libres. La energía de ionización de los donadores (o aceptores) (~ 0.05 eV), es insignificante, comparada con la anchura de la banda prohibida (2-3 eV) [13]. Para el caso de impurezas donadoras, el electrón ligado al átomo donador se separa con bastante facilidad de dicho átomo, es decir, pasa del nivel donador a la banda de conducción. Cuanto es más alta la temperatura, más donadores cederán sus electrones; claro que con la elevación de la temperatura, aumenta la probabilidad de las transiciones entre las bandas. Pero en este semiconductor la cantidad de electrones que existen en la banda de conducción es mucho mayor que la cantidad de huecos que hay en la de valencia. Así, la conductividad del semiconductor que contiene impurezas donadoras

está dada por los electrones. Este tipo de semiconductores reciben el nombre de semiconductor por exceso, o tipo n [12-14]. Mientras la conductividad intrínseca pueda despreciarse, la resistividad eléctrica de semiconductores tipo n es [12-14]:

$$\rho = \frac{1}{n_e q \mu_e} \quad (1.12)$$

1.2.3. Semiconductores altamente dopados

Durante ya varias décadas se han estudiado extensamente las propiedades electrónicas de semiconductores que contienen grandes cantidades de impurezas (el significado de gran cantidad de impurezas o de semiconductor altamente dopado, se explicará posteriormente). El interés por este tipo de semiconductores, se debió al descubrimiento de los diodos de efecto túnel, y de otras aplicaciones, tales como, dispositivos termoeléctricos, fabricación de diodos láser, catalizadores, y por supuesto, la fabricación de películas delgadas. Como se mencionó anteriormente, el término impureza, no debe interpretarse literalmente, ya que éste se refiere a cualquier defecto estructural puntual que distorsiona la periodicidad de la red cristalina. Si se consideran los cambios de la estructura de bandas de un semiconductor debida a la cantidad de impurezas, se puede llegar a definir que es un semiconductor altamente dopado. Como se ha descrito, los átomos de impureza crean niveles discretos que están localizados en la banda prohibida (ver figura 1.4) y la función de onda de un electrón que ocupa tal nivel está localizada en la vecindad del átomo de impureza [13]. Para la discusión, se tomará como partida un semiconductor tipo n, pero también es válido para la impurificación tipo p. El espectro de energía en este caso de dopaje ligero, se presenta esquemáticamente en la figura 1.5(a). Por definición, se asume que cada átomo de impureza genera sólo un nivel discreto. Si definimos un dopaje como moderado, tenemos a un semiconductor con una banda de impureza separada por una región prohibida de la banda “intrínseca” del cristal; el espectro de energía para esta situación se muestra en la figura 1.5(b).

La concentración de impurezas a la cual se desarrolla una banda de impureza depende de la naturaleza de los átomos de impureza y de la matriz que los recibe. El método experimental utilizado para detectar las bandas de impureza consiste en estudiar las propiedades eléctricas del sólido a bajas temperaturas [23]. Cuando existe una banda de impureza, la conductividad eléctrica es distinta de cero a muy bajas temperaturas; es decir, como ya no existen electrones en la banda de conducción, la conductividad es muy pequeña, la cual se debe a la movilidad de los electrones en la banda de impureza [23].

El ensanchamiento de la banda de impurezas obviamente incrementa cuando crece la concentración de impurezas. Este comportamiento se ha observado experimentalmente [23] cuando decrece la energía de activación conforme aumenta la concentración de impurezas. A una concentración de impurezas lo suficientemente alta, la energía de activación es igual a cero; lo cual se interpreta de la siguiente forma: como se ensancha demasiado la banda de impureza, el borde

superior de ésta alcanza a traslaparse con la banda de conducción, surgiendo una única banda de estados permitidos continua, la cual es una nueva banda de conducción, ver figura 1.5(c). Se ha encontrado que a altas concentraciones de impurezas la resistividad y el coeficiente de Hall (inverso de la concentración de electrones) son independientes de la temperatura y los electrones se comportan como un gas de electrones degenerado.

Para el caso de dopajes bajos, la estadística de Fermi-Dirac (FD) de los electrones en la banda de conducción, se puede aproximar por la estadística de Boltzman [13] (semiconductores no degenerados). En el caso de semiconductores altamente dopados, sólo se debe usar la estadística de FD [13]; por ello se les conoce como semiconductores degenerados. En resumen, los niveles de impureza son discretos a baja densidad de dopaje; en cambio, a densidades más altas, surge una banda de impureza que puede traslaparse con la banda de conducción.

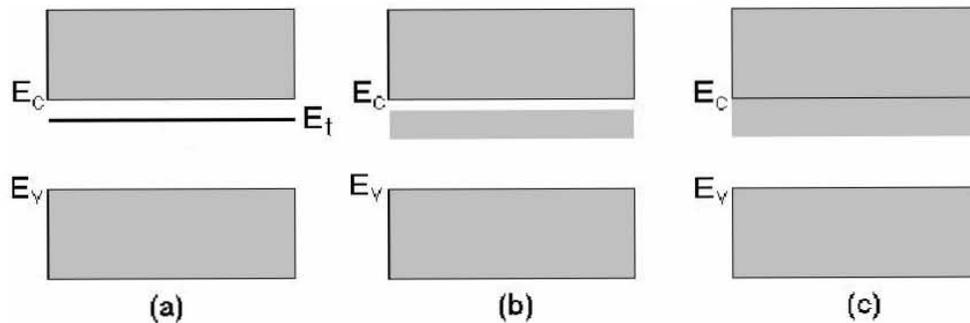


Figura 1.5. Estructura de bandas de (a) un semiconductor dopado ligeramente, (b) un semiconductor dopado moderadamente y (c) un semiconductor altamente dopado. Figura adaptada de la referencia [22].

1.2.4. Mecanismos de dispersión que afectan la conductividad eléctrica en óxidos conductores

La conductividad en películas delgadas se perturba debido a que los portadores de carga interrumpen su tránsito en el sólido debido a distintos factores; entre ellos se encuentran: el espesor de la muestra, las vibraciones de la red, las impurezas ionizadas y neutras, las fronteras de grano, el gas de electrones; y en materiales amorfos, se encuentra el desorden de la estructura atómica del sólido. Se ha encontrado que la movilidad de los portadores determinada experimentalmente es el resultado de las contribuciones de distintos medios de dispersión, de los cuales, unos tienen mayores efectos que otros. En el caso de un gas de electrones degenerado, la movilidad total (μ_{tot}) se puede calcular usando la regla de Matthiessen [24]:

$$\mu_{tot} = \left[\sum_i \frac{1}{\mu_i} \right]^{-1} = \left[\frac{e}{m^*} \sum_i \frac{1}{\tau_i} \right]^{-1} \quad (1.13)$$

En esta sección se discutirán los distintos mecanismos de dispersión que limitan la movilidad de los portadores de carga en los semiconductores, tales como los estudiados a lo largo de esta tesis.

1.2.4.1 Dispersión con la red

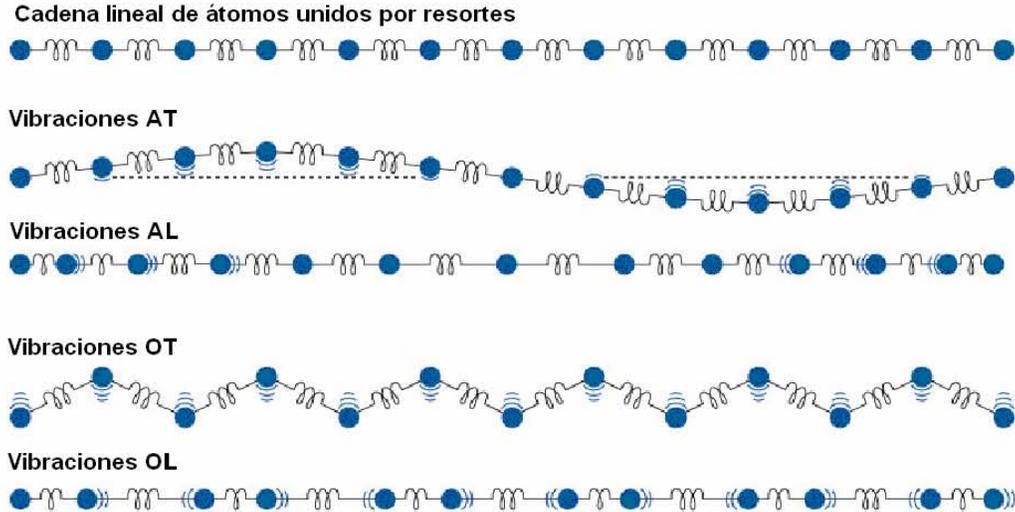


Figura 1.6. Esquema en de una cadena lineal de átomos en la que se ejemplifican los 4 distintos tipos de fonones. AT son los fonones de tipo acústicos transversales, AL acústicos longitudinales, OT ópticos transversales y OL ópticos longitudinales. Figura adaptada de la referencia [25].

Además de las imperfecciones estacionarias de la red cristalina, existen las vibraciones de la red (fonones) que distorsionan a ésta; el grado de distorsión está fuertemente relacionado con la temperatura. Existen dos tipos de fonones, los acústicos y los ópticos, los cuales se discuten en términos de potenciales de deformación. Cuando una onda acústica se propaga en un cristal, los átomos oscilan alrededor de su posición de equilibrio, y estas oscilaciones provocan la dispersión de los acarreadores de carga. La movilidad para este tipo de dispersiones es proporcional a la velocidad del sonido en el material y a la densidad de éste, y es inversamente proporcional a la temperatura ($T^{3/2}$). En las vibraciones asociadas con los fonones ópticos, los átomos vecinos en el cristal vibran en fase opuesta. Estas vibraciones producen una tensión llamada tensión óptica, la cual se mide en términos del desplazamiento de la subred de un tipo de átomos con respecto a la subred que contiene otro tipo de átomos (ver figura 1.6). La dispersión por fonones ópticos es importante cuando la temperatura del sólido es más alta que la temperatura de Debye (Θ_D). En este caso la movilidad es proporcional a la constante dieléctrica del material y es inversamente proporcional a la temperatura ($T^{1/2}$). En semiconductores degenerados, existe una temperatura de degeneración, la cual es proporcional a la densidad de acarreadores, en la cual se da una transición de la estadística clásica a la estadística cuántica de los electrones [25]. Como se mencionó anteriormente la estadística clásica da una dependencia de la temperatura sobre de la movilidad de $T^{3/2}$, la cual es válida sólo para temperaturas mayores que la temperatura de degeneración. En la transición a la estadística cuántica V.A. Johnson y K. Lark-Horovitz encontraron que a temperaturas menores que la temperatura de degeneración, la dependencia de la temperatura sobre μ es de T^5 [21, 25]. En conductores transparentes se ha encontrado que este tipo de dispersión sólo tiene efectos a altas

temperaturas, porque de la ecuación (1.13), a bajas temperaturas la influencia de los fonones decrece rápidamente ($\mu_f \rightarrow \infty$) [21].

1.2.4.2. Dispersión con las impurezas neutras

Otra fuente de dispersión de los acarreadores de carga a bajas temperaturas en semiconductores con bajo grado de ionización, es debida a la dispersión por átomos de impurezas neutras. Erginsoy [27] realizó el tratamiento teórico de este mecanismo, usando como modelo la dispersión de electrones lentos por átomos de hidrógeno. La movilidad de los portadores limitada por las impurezas neutras (μ_n) deducida por Erginsoy es:

$$\mu_n = \frac{\pi^2 m^* q^3}{10 \epsilon \epsilon_0 N_n h^3} = 1.436 \times 10^{22} \frac{f_m}{\epsilon N_n} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right] \quad (1.14)$$

donde N_n es la concentración de impurezas neutras (en cm^{-3}), ϵ es la permitividad eléctrica relativa del semiconductor, f es la fracción de la masa efectiva del electrón con respecto a la masa del electrón libre (es decir $f_m = m^*/m_e$) y los demás símbolos tienen el significado usado a lo largo de este trabajo. El cálculo de las resistividades eléctricas utilizando los mecanismos de impurezas neutras y ionizadas ha demostrado que la dispersión por impurezas neutras sólo tiene importancia a temperaturas menores de 100 K [27], en muestras de silicio no degeneradas con una baja concentración de impurezas ($6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). En cambio cuando la concentración de impurezas es mayor de 10^{18} cm^{-3} , la contribución a la resistividad por impurezas neutras no juega un papel importante en silicio y germanio, ya que la mayor parte de impurezas ya está ionizada a temperaturas tan bajas como 8 K [27]. Para el caso de películas de óxidos conductores transparentes, los cuales son semiconductores altamente dopados, este tipo de dispersión no tiene relevancia, ya que a temperaturas menores de 70 K, las impurezas ya están totalmente ionizadas [28]. Si realizamos el cálculo para una película de FTO obtenida típicamente por la técnica de rocío pirólitico, utilizando las constantes adecuadas¹, con una cantidad de impurezas de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Asumiendo que slo el 10% de las impurezas está en estado neutro ($N_n = 1 \times 10^{18}$), $m^* = 0.3m_e$ y $\epsilon = 10$; se encuentra una movilidad (μ_n) de $\sim 430 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Como se observa el valor calculado es más alto que los valores observados (μ_{obs}), ver tabla 1.1, lo cual indica que este tipo de dispersión no juega un papel importante en la descripción de la movilidad de los portadores de carga en OCTs.

1.2.4.3. Dispersión con las impurezas ionizadas

La dispersión con impurezas ionizadas existe en semiconductores dopados, tales como los OCTs, ya que debido a los átomos de impurezas, se generan iones y electrones libres. Debido a la carga positiva de los iones habrá una interacción coulombiana entre esta imperfección del sólido y los

¹ $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, $q = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$, $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ Kg}$

electrones que viajan a través de éste bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Diversos autores estudiaron teóricamente este fenómeno, los resultados se analizarán brevemente:

Teoría de Conwell y Weisskopf (CW) [29]; estos investigadores abordaron el problema de acuerdo al modelo de dispersión de Rutherford, en el cual los electrones son dispersados por iones de impureza distribuidos aleatoriamente. En éste modelo se asume una baja densidad de electrones de conducción, por lo cual describe a los electrones por medio de la estadística de Maxwell-Boltzman. Para el cálculo se toman en cuenta las siguientes consideraciones: (1) una masa infinita para el centro dispersor (iones), (2) colisiones elásticas y (3) que la dispersión de un electrón por el ion se debe tratar como primera aproximación como independiente de los demás iones. Además, se considera que las impurezas ionizadas se encuentran separadas a una distancia promedio de $2d$; como resultado de esta aproximación un electrón es dispersado por un ion sólo cuando se acerca a una distancia d ($d = 0.28n^{-1/3}$) del ion. Utilizando este modelo CW llegan a una resistividad eléctrica descrita por la siguiente ecuación (en $\Omega\text{-cm}$):

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{9 \times 10^{-2} \pi^{3/2} q^2 m^{*1/2}}{2^{7/2} (\epsilon \epsilon_0)^2 (k_B T)^{3/2}} \times \ln \left\{ 1 + \frac{36 (\epsilon \epsilon_0)^2 d^2 (k_B T)^2}{q^4} \right\} \\ &= \frac{2.698 \times 10^2}{\epsilon^2 T^{3/2}} f_m^{1/2} \times \ln \left\{ 1 + 8.164 \times 10^8 \cdot \epsilon^2 d^2 T^2 \right\}\end{aligned}\quad (1.15)$$

Mientras no exista conductividad intrínseca, la densidad de acarreadores (n_e) es igual a la densidad de impurezas ionizadas (N_i); ambas cantidades no aparecen explícitamente en esta fórmula. Por lo tanto, la dependencia de ρ sobre la densidad de impurezas sólo ocurre en el término logarítmico con el factor d^2 . Esta formulación, debido a que se emplea la estadística de Maxwell-Boltzman, no funciona bien para los OCTs, debido a que éstos son semiconductores degenerados. De la ecuación (1.15), se encuentra que la movilidad es:

$$\mu_{CW} = \frac{2.316 \times 10^{16} \times \epsilon^2 T^{3/2}}{\ln \left\{ 1 + 8.164 \times 10^8 \cdot \epsilon^2 d^2 T^2 \right\} \times n_e f_m^{1/2}} \quad \left[\frac{\text{cm}}{\text{Vs}} \right] \quad (1.16)$$

El comportamiento de la movilidad de los portadores de carga con respecto a la temperatura debida a impurezas ionizadas es más fuertemente influenciada por el término $T^{3/2}$ que por el término T^2 dentro del logaritmo. Así es que la movilidad aumenta cuando se incrementa la temperatura como $T^{3/2}$, que es la dependencia que se encuentra en la mayoría de los textos de sobre física de semiconductores [12, 13, 14, 26].

Teoría de Brooks y Herring. Cada método depende de las consideraciones que se tomen en cuenta para su deducción, pero una de las más importantes es cuando se selecciona el alcance del potencial coulombiano. En la teoría de CW el alcance del potencial coulombiano se toma arbitrariamente hasta la mitad de la distancia promedio entre los iones [30, 31]. Tal arbitrariedad

sólo es válida para algunos casos (bajas temperaturas [31]), este fenómeno lo evitaron Brooks y Herring (BH) introduciendo otra característica física, llamada apantallamiento; tomando esta consideración se logra que el potencial de dispersión decaiga más rápidamente con respecto a la distancia que en el caso puramente coulombiano. Así, BH llegan a la siguiente expresión para el tiempo de relajación [28]:

$$\tau_{BH} = \frac{(2m^*)^{1/2} (\epsilon\epsilon_0)^2 E_F^{3/2}}{\pi q^4 N_i f(x)} \quad (1.17)$$

donde N_i es la concentración de impurezas ionizadas y E_F es la energía de Fermi; en el caso de semiconductores fuertemente dopados, la expresión para E_F es:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{8m^*} \left(\frac{3n_e}{\pi} \right)^{2/3} = 5.842 \times 10^{-34} \frac{n_e^{2/3}}{f_m} \quad (1.18)$$

y $f(x)$ está dada por:

$$f(x) = \ln(1+x) - \frac{x}{1+x} \quad \text{con} \quad x = \frac{8m^* E_F R_s^2}{\hbar^2} = 6.55 \times 10^{38} f_m E_F R_s^2 \quad (1.19)$$

R_s es el radio de apantallamiento, que está dado por:

$$R_s = \frac{\hbar}{2q} \left(\frac{\epsilon\epsilon_0}{m^*} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{3N_i} \right)^{1/6} = 1.034 \times 10^{-7} \left(\frac{\epsilon}{f_m} \right)^{1/2} N_i^{-1/6} \quad (1.20)$$

De la expresión de τ_i , se puede calcular la movilidad de los portadores de carga en presencia de impurezas ionizadas (μ_i):

$$\mu_{BH} = \left(\frac{2}{m^*} \right)^{1/2} \frac{(\epsilon\epsilon_0)^2 E_F^{3/2}}{\pi q^3 N_i f(x)} = 8.991 \times 10^{46} \frac{\epsilon^2 E_F^{3/2}}{f_m N_i f(x)} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right] \quad (1.21)$$

Debido a que en los OCTs las impurezas están completamente ionizadas a temperatura ambiente para el caso de donadores de un sólo electrón (por ejemplo, F en SnO₂), la concentración de impurezas ionizadas es igual a la concentración de acarreadores.

Teoría de Gerlach y Grosse (GG). Estudiaron la pérdida de energía de los electrones en un medio, tratando a las impurezas ionizadas como centros dispersores con un potencial coulombiano. De acuerdo con la teoría GG el tiempo de relajación para semiconductores degenerados está dado por [32, 58, 59]:

$$\tau_{GG} = \frac{3(\epsilon_0\epsilon)^2 \hbar^3 n_e}{N_i Z^2 q^4 m^* f(x)} \quad (1.22)$$

Donde N_i es la concentración de impurezas ionizadas, Z su valencia y $f(x)$ esta dada por:

$$f(x) = \ln(1+x) - \frac{x}{1+x} \text{ con } x = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon}{m_e q^2} = 5.143 \times 10^{-8} \frac{\epsilon n_e^{1/3}}{f_m} \quad (1.23)$$

De acuerdo a la teoría GG, la movilidad es:

$$\mu_{GG} = \frac{3(\epsilon_0 \epsilon)^2 h^3 n_e}{N_i Z^2 q^3 m^{*2} f(x)} = 2.005 \times 10^{-2} \frac{\epsilon^2 n_e}{N_i Z^2 f_m^2 f(x)} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right] \quad (1.24)$$

En las ecuaciones (1.21) y (1.24) no se observa una dependencia explícita de la temperatura sobre la movilidad debido a que estas fórmulas están deducidas para semiconductores degenerados en los que no hay una dependencia de la temperatura sobre la concentración de electrones.

1.2.4.4. Dispersión con las fronteras de grano

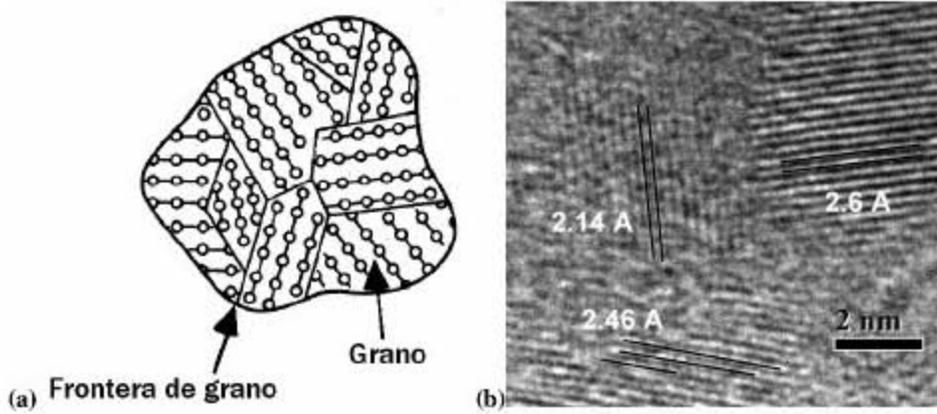


Figura 1.7. a) Esquema de un material policristalino, en los que existen pequeñas regiones llamadas granos limitados por zonas conocidas como fronteras de grano, las cuales se caracterizan por presentar alto desorden estructural. b) Imagen obtenida por Microscopía electrónica de alta resolución de una película policristalina de ZnO-SnO₂ en la que se observan granos de tamaño nanométrico y las fronteras de grano. Además, se muestran las distancias interplanares en los distintos granos; las de 2.46 y 2.6 Å corresponden al ZnO y la de 2.14 Å al SnO₂.

Como se explicará a lo largo del trabajo, las películas delgadas de OCT son policristalinas, esto quiere decir que están formadas por pequeños cristales (granos) separadas por fronteras que tienen forma irregular (fronteras de grano), ver figura 1.7. La teoría de dispersión por fronteras de grano ha sido estudiada por distintos grupos de investigación, entre ellos están los desarrollados por Seto [33], el de Orton y Powell [34], el de Petritz [35], entre otros.

La estructura de la frontera de grano es compleja, la cual tiene distintos efectos sobre las propiedades de conducción del material policristalino. Para describirla, se han propuesto dos métodos. El primero consiste en describir a una frontera de grano como un lugar donde se segregan las impurezas. Por lo cual la cantidad de impurezas en el cristalito se reduce, lo cual lleva a una concentración de acarreadores menor que la que hubiera si las impurezas estuvieran uniformemente distribuidas. Así, la concentración de acarreadores no alcanza el mismo nivel que la concentración

de dopaje hasta que las fronteras se saturan con impurezas. Esta descripción no alcanzó la aceptación suficiente, porque no se pueden explicar los mínimos en la movilidad en función del dopaje en películas policristalinas de silicio [33].

El segundo método sugiere que las fronteras de grano son espacios desordenados con gran número de defectos, lo cual da lugar a la formación de trampas de acarreadores. Estas trampas reducen el número de acarreadores libres. Una vez atrapado el acarreador, la trampa se carga eléctricamente, formando una barrera de potencial que impide el movimiento de los acarreadores de un grano a otro, reduciendo su movilidad. Este modelo es más aceptado debido a que la concentración de acarreadores en un semiconductor policristalino es siempre menor que la encontrada en uno monocristalino con la misma cantidad de impurezas [33].

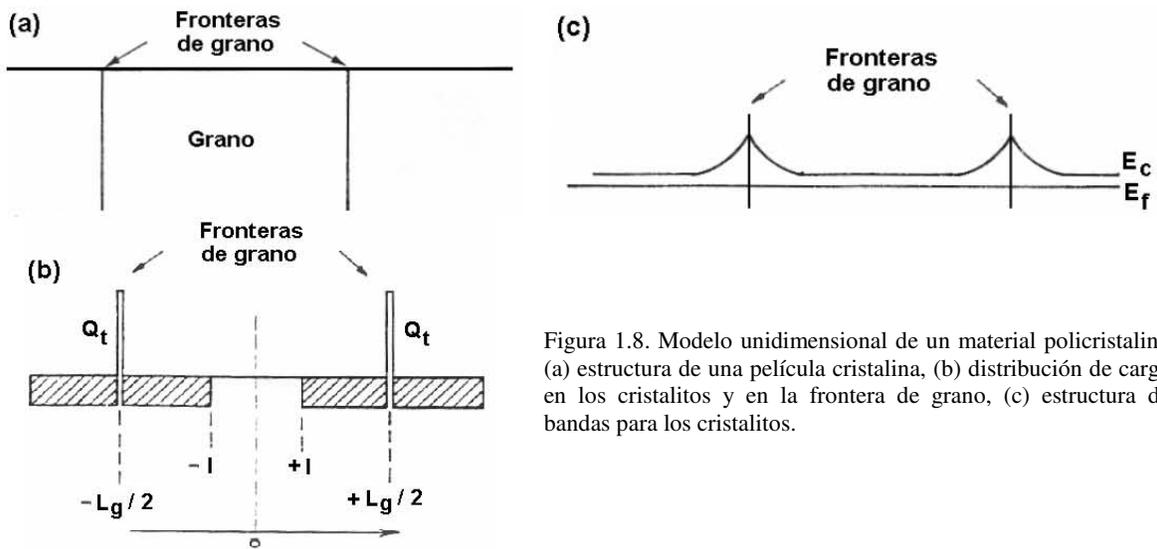


Figura 1.8. Modelo unidimensional de un material policristalino (a) estructura de una película cristalina, (b) distribución de carga en los cristalitas y en la frontera de grano, (c) estructura de bandas para los cristalitas.

J. Seto [33] desarrolló su modelo basándose en la idea de que en las fronteras de grano se forman trampas de acarreadores, propone que los cristalitas tienen un tamaño promedio L_g , y que todas las impurezas están ionizadas y uniformemente distribuidas. Además, asumió que las fronteras de grano tienen un espesor despreciable con respecto a los cristalitas que contienen Q_t/cm^2 trampas localizadas en la energía E_t con respecto al nivel de Fermi y que las trampas son neutras antes de atrapar a un acarreador. Suponiendo distintas condiciones de agotamiento en las fronteras de los granos, que sirven para calcular el diagrama de bandas en los granos. Cada grano presenta una región de agotamiento de $|L_g/2|$ a $|l|$ (ver figura 1.8) donde $0 \leq l \leq L_g/2$; l esta definida por la siguiente condición:

$$Q_t = 2N_d(L_g/2 - l) \quad (1.25)$$

Donde N_d es la densidad de electrones en la región neutra del cristalito. Si $l = 0$, todo el grano está agotado y corresponde a $Q_t = N_d L_g$, es decir no existen acarreadores móviles. En este modelo existen dos posibles condiciones que dependen de la concentración de impurezas:

- (a) Si $N_d L_g < Q_t$, el grano está completamente agotado y las trampas están parcialmente llenas.
- (b) Si $N_d L_g > Q_t$, el grano está parcialmente agotado, la concentración de acarreadores promedio N_a , el cual se determina por efecto Hall, es distinto de N_d y $l > 0$.

El caso más interesante para las películas de óxidos conductores transparentes es el (b) debido a que la concentración de acarreadores determinada en los experimentos es muy elevada ($>10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [36]. J. Seto encontró una ecuación que relaciona N_a (concentración de acarreadores promedio en el grano) y N_d [33]:

$$N_a = N_d \left\{ 1 - x + (2\pi)^{1/2} \frac{L_D}{L_g} \operatorname{erf} \left(\frac{Q_t}{2\sqrt{2}N_d L_g} \right) \right\} \quad (1.26)$$

Donde la longitud de Debye (L_D), está dada por [33]:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{q^2 N_d} \right)^{1/2} \quad (1.27)$$

x es una cantidad unidimensional igual a la fracción de carga atrapada Q_t en la frontera de grano con respecto a la carga total $L_g N_d$ disponible en el grano (la amplitud de la región agotada con respecto al tamaño del grano):

$$x = \frac{Q_t}{L_g N_d} \quad (1.28)$$

La proporción N_a/N_d depende de Q_t . Mediante un proceso iterativo, se ha estimado el valor de Q_t para películas policristalinas de silicio y de FTO; para valores de $N_a/N_d = 0.3$ con $N_d = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, Q_t es de $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y $3.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ para películas de FTO [36] y de silicio [33], respectivamente.

Asumiendo que la corriente fluye entre los granos por emisión termoiónica y que la conducción dentro de los granos es mucho mayor que la que pasa a través de las fronteras de grano y usando la estadística de Maxwell-Boltzman, Seto y Petritz encontraron la siguiente expresión para la movilidad [2, 33-35]:

$$\mu_{fg} = \frac{qL}{(8\pi m^* k_B T)^{1/2}} e^{\phi_b/k_B T} = 9 \times 10^6 L T^{-1/2} e^{-\phi_b/k_B T} \quad (1.29)$$

Donde $L = L_g$, y ϕ_b es la altura de la barrera. Si la región intergranular se describe como una barrera de Schottky, en donde fluye la corriente entre los granos por emisión termoiónica, ϕ_b es [33-36]:

$$\phi_b = \frac{q^2 Q_t^2}{8\epsilon\epsilon_0 N_d} = 3.624 \times 10^{-28} \left(\frac{Q_t^2}{\epsilon N_d} \right) \quad (N_d L_g > Q_t) \quad (1.30)$$

Si se aplica la estadística de Fermi-Dirac, la resistividad es [36]:

$$\rho(N_a) = \frac{k}{qA^* TL} e^{\phi_a/k_B T} = \frac{7.19 \times 10^{-11}}{f_m TL} e^{\phi_a/k_B T} \quad (1.31)$$

Donde A^* es la constante de Richardson ($A^* = 4\pi m^* q k_B^2 / h^3 = 1.2 \times 10^6 f_m$) y ϕ_a representa la energía de activación relacionada a la barrera electrostática ϕ_b por la siguiente ecuación:

$$\phi_a = \phi_b - (E_F - E_c) \quad (1.32)$$

Donde $(E_F - E_c)$ es la diferencia entre el nivel de Fermi y el fondo de la banda de conducción en la región neutra, esta diferencia es posible evaluarla por el efecto de Moss-Burstein [16], ver sección 2.7.1. De la ecuación (1.31) la movilidad es:

$$\mu_{fg} = 8.69 \times 10^{28} \frac{f_m TL}{n_e} e^{-\phi_a/k_B T} \quad (1.33)$$

Se ha comprobado [36] que la ecuación (1.31) es la más adecuada para determinar la resistividad en OCTs, debido a que son semiconductores degenerados. Sin embargo, la ecuación (1.31) para concentraciones de electrones mayores de 10^{19} cm^{-3} da valores mucho menores que la resistividad experimental [34]. Por ello se considera lo siguiente, como el voltaje aplicado se distribuye entre la región neutra del interior del grano y la región cargada creada por el efecto de la frontera de grano, la resistividad se debe calcular como la suma de las dos siguientes contribuciones [36]:

$$\rho = (1-x)\rho_{\text{int}} + x\rho_{\text{car}} \quad (1.34)$$

Donde ρ_{car} se determina por las ecuaciones (1.29) y (1.31) con $L = Q_t/2N_d$ y $x/L = 2/L_g$. ρ_{int} es la resistividad en granos completamente neutros, calculado como [36]:

$$\rho_{\text{int}} = \frac{1}{qN_a\mu_{\text{int}}} \quad (1.35)$$

Donde μ_{int} es la movilidad en el seno de la película.

En las ecuaciones dadas en esta sección, deducidas por Seto [33], Orton y Powell [34], Petritz [35] y por Bruneaux y Cachet [36]; se ha asumido que la corriente entre los granos está dada por la emisión termoiónica. Sin embargo, la corriente se puede dar debido al tunelaje de la barrera intergranular [37]. El criterio dado por Roth y Williams [37], para la corriente dominada por tunelaje nos sirve para evaluar el parámetro específico E_{00} , éste está dado por [37]:

$$E_{00} = 0.185 \left(\frac{n_e}{f_m \varepsilon} \right)^{1/2} \quad [\text{eV}] \quad (1.36)$$

Donde n_e está dada en unidades de $10^{20}/\text{cm}^3$. Por ejemplo, para OCTs con una $f_m = 0.3$, $n_e = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $\varepsilon = 10$, E_{00} es 0.0585 eV el cual es mayor que $k_B T$ para $T < 678 \text{ K}$. Esto significa que para OCTs moderada y fuertemente dopados la corriente entre los granos se da por tunelaje y que la emisión termoiónica es dominante para OCTs con $n_e < 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($E_{00} = 0.024 \text{ eV} = 277 \text{ K}$). Para la descripción de la movilidad debida a la dispersión por fronteras de grano en OCTs, dependiendo de la concentración de acarreadores se utilizaron las ecuaciones (1.29) y (1.33) [2, 36].

1.2.4.5. Efectos conjuntos de los distintos mecanismos de dispersión

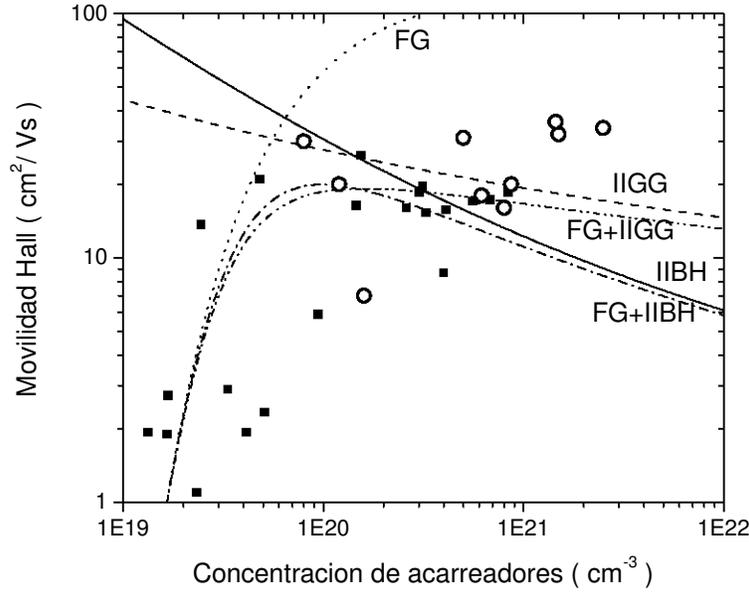


Figura 1.9. Movilidad calculada teóricamente para películas en función de la concentración de acarreadores (líneas), utilizando la dispersión de acarreadores por impurezas ionizadas (II) por el método de Brooks-Herring (BH) y el de Gerlach-Groose (GG) y la dispersión por las fronteras de grano (FG). Además, se utiliza la regla de Matthiessen para observar los efectos conjuntos de las FG y de las II sobre la movilidad de los acarreadores. Los cuadros indican los resultados determinados en el laboratorio por la técnica de van der Pauw para distintos OCTs depositados por rocío pirólitico y los círculos son resultados reportados en la literatura para diversos OCTs preparados por distintas técnicas.

Para películas de OCTs con espesores mayores a 100 nm y bien cristalizadas se pueden despreciar los efectos del espesor, de las impurezas neutras y de la conducción por saltos [2, 28]. Entonces, usando las ecuaciones de BH (1.21), GG (1.24) y para las fronteras de grano (1.29), se obtiene la grafica presentada en la figura 1.9. Además, utilizando la regla de Matthiessen, ecuación (1.13), para los efectos de las impurezas ionizadas y de las fronteras de grano, es posible obtener el efecto de la concentración de acarreadores sobre la movilidad de los portadores. Para observar si la teoría representa los datos experimentales, en la figura 1.9, se introducen algunos puntos

experimentales de n_e y μ determinados en el laboratorio por la técnica de rocío pirolítico y los obtenidos por otros autores con otras técnicas de depósito. Cabe mencionar que la gráfica 1.9 difiere un poco de la presentada por el Prof. Minami [10], debido a que utiliza otra función para la dispersión por fronteras de grano que no reporta en su artículo y su referencia 30 no está a nuestro alcance. Sin embargo, la gráfica obtenida en este trabajo representa bastante bien los resultados experimentales salvo algunas excepciones, ver figura 1.9.

1.3. Propiedades ópticas de los óxidos conductores

1.3.1. Interacción de la luz con los sólidos

Cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre un sólido, la radiación se puede transmitir a través de la muestra, absorber por la muestra o reflejar a distintos ángulos. La reflexión R , representa la parte reflejada de la luz y se determina por la relación $R = I_r / I_o$, donde I_r e I_o son las intensidades de la luz reflejada e incidente. La transmitancia se determina como: $T = I_t / I_o$, donde I_t es la intensidad de la luz transmitida por la muestra. La fracción de luz absorbida es $A = I_a / I_o$. La ley de conservación de la energía requiere que [41]:

$$I_o = I_t + I_r + I_a \quad (1.37)$$

por lo tanto: $1 = T + R + A$.

1.3.2. Constantes ópticas

En óptica existen distintas funciones que expresan la respuesta de los materiales a la radiación electromagnética: conductividad óptica, reflectancia, índice de refracción complejo, y coeficiente de absorción. Como hemos visto, para describir las propiedades de los semiconductores en campos eléctricos alternos se utiliza la permitividad compleja ($\epsilon^* = \epsilon_1 + i \epsilon_2$); de la misma manera, para describir las propiedades ópticas de los sólidos se emplea el índice de refracción complejo [42]:

$$n^* = n + ik \quad (1.38)$$

$$n^* = \sqrt{\epsilon^* \mu} = \sqrt{\epsilon^*} \quad (1.39)$$

$$n + ik = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2}$$

Donde μ es la permitividad magnética, que usualmente es igual a la unidad en el intervalo de frecuencias ópticas. De la última ecuación, se llega a las siguientes relaciones:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ y } \epsilon_2 = 2nk \quad (1.40)$$

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \frac{\epsilon_1}{2}} \text{ y } k = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \frac{\epsilon_1}{2}}$$

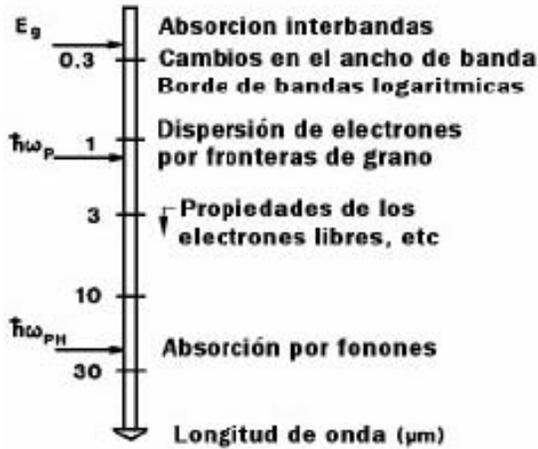


Figura 1.10. Procesos y mecanismos físicos que interactúan con la radiación electromagnética en distintos intervalos del espectro que se presentan en las películas delgadas de OCTs. E_g es la absorción intrínseca, $\hbar\omega_p$ es la energía de plasma y $\hbar\omega_{ph}$ es la energía del fonón. Figura adaptada de la referencia [44].

La intensidad de la luz $I = |E|^2$, al propagarse en el sólido disminuye al aumentar la profundidad de penetración x , de acuerdo con la ecuación [42]:

$$I(x) \sim e^{-\frac{2\omega x}{c}} = e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (1.41)$$

en la que $\alpha(\lambda) = 2\omega k/c = 4\pi k/\lambda$, donde λ es la longitud de onda en el vacío y α es el coeficiente de absorción. El coeficiente α se interpreta como la probabilidad de absorción de un fotón por una muestra de espesor unidad. Si en el sólido actúan distintos mecanismos de absorción y éstos no son dependientes, la probabilidad total de absorción se expresa como:

$$\alpha(I) = \sum \alpha_i(I) \quad (1.42)$$

Así, el espectro de absorción del sólido se compone de los espectros de absorción relacionados con la acción de distintos mecanismos. En diferentes intervalos del espectro electromagnético predominan unos u otros mecanismos de absorción en los OCTs (ver figura 1.10).

Durante la absorción de la luz por los sólidos, la energía de los fotones se transforma en otros tipos de energía. Por ejemplo, cambia el estado de energía de los electrones libres o de los ligados, o hace vibrar a los átomos, ver figura 1.10.

1.3.3. Modelado de las propiedades ópticas de óxidos conductores

Los óxidos conductores transparentes (OCTs) exhiben fenómenos cuánticos y clásicos. La descripción clásica de estos materiales la desarrolló Drude hace más de 100 años, en esta teoría se desprecian los fenómenos cuánticos, pero a pesar de ello funciona bien para los OCTs [9, 44, 47, 48]. Se sabe que los OCTs tienen una ventana de transmisión entre los ~400 nm y ~2000 nm (visible e infrarrojo cercano) [1-11]. A longitudes de onda menores que ~400 nm ocurre la absorción debida a la transición interbandas (absorción fundamental); por lo tanto la luz incidente no se puede transmitir debido a este fenómeno cuántico. En cambio, a longitudes de onda mayores de ~1500 nm ocurre la reflexión del haz incidente debido al borde del plasma y la luz no se puede

transmitir debido a este fenómeno que es de tipo clásico. En esta sección sólo modelaremos las propiedades ópticas debidas a fenómenos clásicos, basándose en las ecuaciones de Maxwell y en la teoría de Drude de los electrones libres. Como nota aclaratoria, se comenta que las propiedades ópticas descritas por fenómenos cuánticos no se abordarán a profundidad en esta tesis, debido a que para este tipo de descripciones se realizan cálculos que emplean programas computacionales costosos y teorías complicadas, tales como la teoría de funcionales de la densidad. Dichos cálculos son motivo de trabajos que determinan la estructura de bandas de los OCTs, los cuales se relacionan con las propiedades optoelectrónicas. Si el lector está interesado en este tipo de trabajos, las referencias [49] a la [54] es un excelente ejemplo de cálculos de estructura de bandas para los OCTs. El efecto Moss-Burnstein (cambios en la amplitud de la banda prohibida), será tratado en capítulos posteriores.

1.3.3.1. Cálculo de las constantes ópticas mediante el modelo de Drude

A partir de las ecuaciones (1.39) y (1.40) es posible calcular las constantes ópticas a distintas frecuencias, utilizando la teoría puramente clásica de Drude. Si se reescribe la ecuación (1.10) en la siguiente forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} - i \frac{\omega_p^2 (\gamma / \omega)}{\omega + \gamma^2} \right] \quad (1.43)$$

Entonces:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \quad ; \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2 (\gamma / \omega)}{\omega + \gamma^2} \quad (1.44)$$

Para simplificar los cálculos se considerara que $\gamma^2 \ll \omega^2$ [9], por lo tanto, se obtiene:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad ; \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (1.45)$$

Para realizar los cálculos más rápidamente, se introdujeron las anteriores ecuaciones en el código Fortran 77. Las salidas del programa, se presentan en las gráficas de la figura 1.11, y mediante las ecuaciones de Fresnel [41], es posible calcular la reflectancia (R) y la transmitancia (T) a distintas longitudes de onda, por las siguientes ecuaciones:

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1.46)$$

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha t}}{1 - R^2 e^{-2\alpha t}} \quad (1.47)$$

donde R está dada por la fórmula de Fresnel y t es el espesor de la muestra. Estas fórmulas sólo son válidas cuando la incidencia es normal y para películas sin sustrato. Sabiendo los valores de R y T , es posible calcular la absorbancia, mediante la ecuación (1.37).

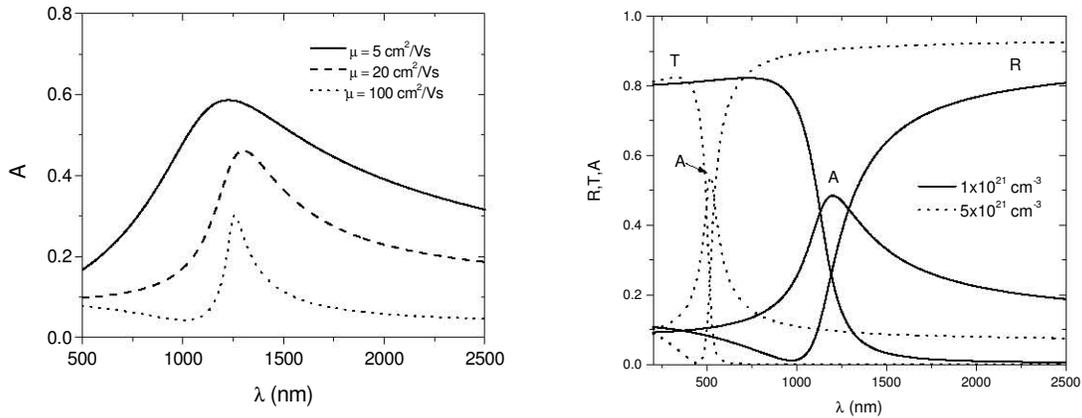


Figura 1.11. Dependencia de (a) la absorbancia y (b) la absorbancia, reflectancia y transmitancia en función de la longitud de onda (λ) calculados a partir de la teoría de Drude para las movilidades (μ) y concentraciones (n_e) indicadas en cada figura. En (a) se utilizó una n_e de $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ y para (b) una μ de $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Por medio de las ecuaciones (1.46) y (1.47) y utilizando la ecuación (1.40) se determinaron los espectros de absorbancia, transmitancia y reflectancia, para OCTs hipotéticos, con distintas concentraciones y movilidad de acarreadores, los resultados se muestra en la figura 1.11. El efecto de la movilidad de los acarreadores libres se observa en la parte (a) destacándose la absorción del plasma, cuando se mantiene la concentración de acarreadores constante ($n_e = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$); se observa que el máximo del pico de absorción no se desplaza, sino que A disminuye cuando se aumenta μ ; por lo tanto, de este comportamiento se infiere que es preferible preparar OCTs con movilidades altas debido a que absorben menos y transmiten más en el intervalo del visible. En la gráfica (b) se observa el efecto de la concentración de acarreadores sobre los espectros de transmitancia, reflectancia y absorbancia. Por ejemplo, para una concentración de acarreadores menores que $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ los óxidos conductores mantienen la transparencia en el intervalo del visible (400-750 nm), en cambio, cuando $n_e = 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ se presenta la banda de absorción del plasma en el intervalo de 450-750 nm, obteniéndose conductores opacos. Por lo tanto, de la teoría de Drude es posible encontrar los parámetros óptimos de concentración y movilidad de acarreadores (n_e y μ) para preparar compuestos que sean muy transparentes y altamente conductores.

1.3.3.2. Efectos del sustrato

En este apartado se estudiarán los efectos del sustrato sobre los espectros de transmitancia y reflectancia de películas delgadas de OCTs con distintos espesores y se compararán los resultados con los obtenidos experimentalmente durante este trabajo reportados en [16].

Las leyes de la reflexión y refracción fueron deducidas por Fresnel en 1832 y se resumen en las ecuaciones que llevan su nombre; las cuales describen la reflectancia y la transmitancia de una interfase con dos medios. Si el primer medio es “0”, y el segundo “1”, los coeficientes de Fresnel que dependen del ángulo para los dos estados de polarización, los cuales pueden ser paralelos al plano de incidencia (polarización p), o perpendiculares (polarización s), están dados por [150]:

$$r_p = \frac{n_0 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_0} ; r_s = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - n_1 \cos \varphi_1}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} \quad (1.48)$$

$$t_p = \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_0} ; t_s = \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} \quad (1.49)$$

Donde φ_0 es el ángulo de incidencia y φ_1 es el ángulo de refracción; r_s , r_p , t_s y t_p son los coeficientes de Fresnel. $t_{p,s}$ y $r_{p,s}$ denotan los coeficientes de transmisión y de reflexión, respectivamente. Las reflectancias y transmitancias, están dadas por [150]:

$$R_p = r_p^2 ; R_s = r_s^2 ; T_p = \frac{n_1}{n_0} t_p^2 ; T_s = \frac{n_1}{n_0} t_s^2 \quad (1.50)$$

Cuando el medio “1” absorbe cierta cantidad de radiación, el índice de refracción es una cantidad compleja; en este caso, cuando el haz incide perpendicularmente, los coeficientes de Fresnel son [150]:

$$r_p = r_s = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad (1.51)$$

Por lo que resulta la ecuación (1.46) para la reflectancia cuando $n_0 = 1$, es decir el primer medio es aire. Para el caso de una película adherida al sustrato la determinación de los coeficientes de reflexión y transmisión es más complicada y de cierta manera engorrosa [150], debido a que el haz se transmite y refleja en las dos interfases en distintas ocasiones. Consideremos una película de espesor t con índice n_1 y con un coeficiente de extinción k_1 , adherida a un sustrato con índice de refracción complejo $n_2 = n_2 - ik_2$, en un medio con índice n_0 , ver esquema en la figura 1.12. Usando un método matricial para calcular la reflectancia, se llega a [150]:

$$R = \frac{t_{12}^2 + u_{12}^2}{p_{12}^2 + q_{12}^2} \quad (1.52)$$

Donde

$$t_{12} = t_2 + g_1 p_2 - h_1 q_2, \quad u_{12} = u_2 + h_1 p_2 + g_1 q_2$$

$$\begin{aligned}
p_{12} &= p_2 + g_1 t_2 - h_1 u_2, \quad q_{12} = q_2 + h_1 t_2 + g_1 u_2 \\
t_2 &= e^{-\alpha_1} (g_2 \cos \gamma_1 + h_2 \sin \gamma_1), \quad u_2 = e^{-\alpha_1} (h_2 \cos \gamma_1 - g_2 \sin \gamma_1) \\
p_2 &= e^{\alpha_1} \cos \gamma_1, \quad q_2 = e^{\alpha_1} \sin \gamma_1, \quad \alpha_1 = \frac{2\pi k_1 t}{\lambda}, \quad \gamma_1 = \frac{2\pi n_1 t}{\lambda} \\
g_1 &= \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}, \quad g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \\
h_1 &= \frac{2n_0 k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}, \quad h_2 = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}
\end{aligned} \tag{1.53}$$

La transmitancia se calcula a partir de la expresión (1.47) con el valor de R calculado con (1.52). Aunque también es posible calcularla suponiendo un valor de $k_2 = 0$ y tomando en cuenta algunas aproximaciones, resulta [150]:

$$T = \frac{n_2}{n_1} \frac{\left[(1 + g_1)^2 + h_1^2 \right] \left[(1 + g_2)^2 + h_2^2 \right]}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1} \tag{1.54}$$

Donde:

$$C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2) \quad \text{y} \quad D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1) \tag{1.55}$$

Para calcular los espectros de transmitancia y reflectancia tomando en cuenta los efectos del sustrato, se realizó un programa en el lenguaje Fortran 77 de GNU, utilizando las ecuaciones (1.52) a (1.55) tomando como únicos parámetros de entrada el espesor de la película (t), la concentración de acarreadores (n_e), la movilidad (μ) y la masa efectiva del electrón (m^*); calculando los valores de $\varepsilon_1(\omega)$ y $\varepsilon_2(\omega)$ mediante la teoría de Drude (ecuación (1.45)).

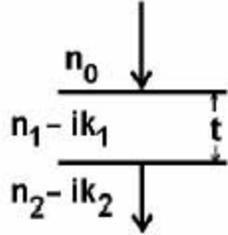


Figura 1.12. Haz de luz incidente perpendicular a la superficie de una película absorbente de espesor t con índice de refracción $n_1 - ik_1$ depositada sobre un sustrato absorbente con índice refracción $n_2 - ik_2$ encontrados en un medio con índice refracción n_0 .

En la figura 1.13(a) se observan los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) de OCTs calculados con el programa mencionado anteriormente, donde se varia el espesor, manteniendo constantes $n_e = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ y $\mu = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, es decir un OCTs altamente conductor con $\rho = 3.12 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$. En la figura 1.13 (b) se muestra como varia T y R en función de la longitud de onda para OCTs poco conductores con $n_e = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y $\rho = 6.24 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$. De la figura 1.13, se puede apreciar como afecta el espesor el número de ondulaciones en R y T en el intervalo

del visible y vis-IR para las películas conductoras y poco conductoras respectivamente; éste fenómeno es llamado interferencia. Además, se puede apreciar la disminución de la transmitancia con el aumento del espesor.

En la figura 1.14 se observa como la teoría si funciona para los OCTs, al comparar espectros de transmitancia calculados con los obtenidos experimentalmente, en el caso del sistema ZnO-SnO₂ dopado con flúor (ZO-TO:F) con un espesor de 420 nm; para el cálculo, se utilizaron los parámetros determinados experimentalmente de $n_e = 2.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 1.098 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y $\rho = 2.43 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$.

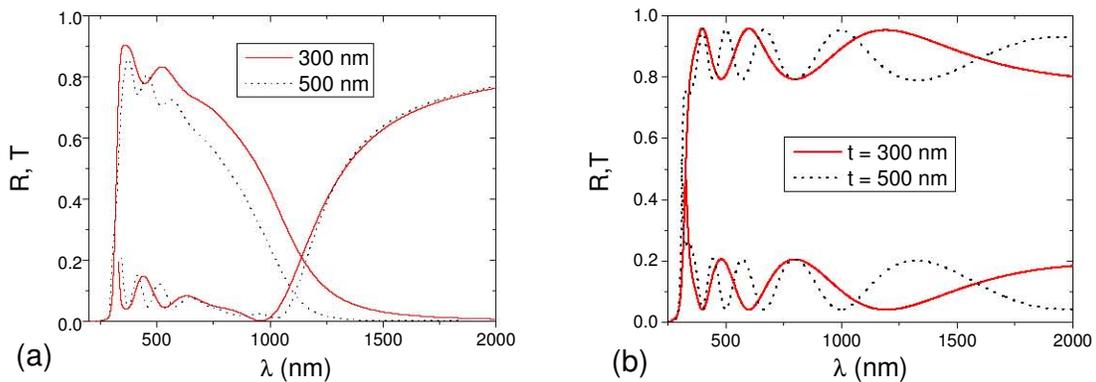


Figura 1.13. Espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) calculados con el programa de Fortran, para (a) una película altamente conductora y (b) una película poco conductora, ver detalles en el texto. Obsérvese en el caso (a) el decaimiento de la transmitancia a $\lambda \sim 1000 \text{ nm}$ debido a la absorción del plasma.

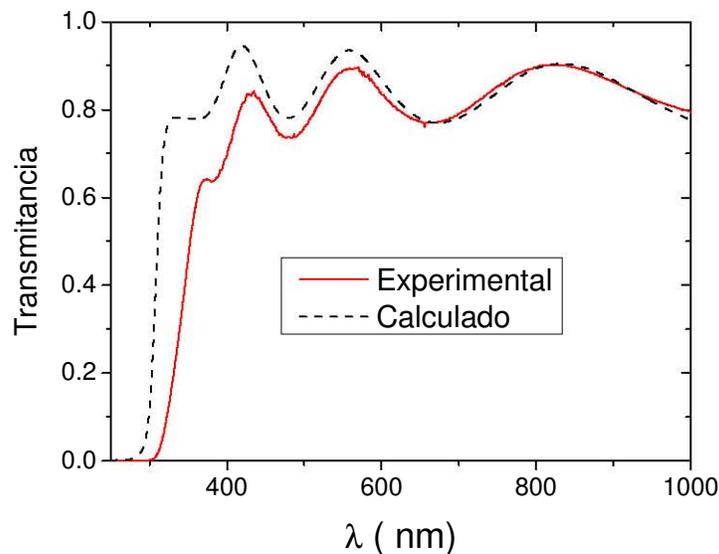


Figura 1.14. Comparación del espectro de transmitancia calculado con el determinado experimentalmente para el OCT ZO-TO:F preparado por la técnica de rocío pirolítico.

1.4. Películas delgadas de óxidos conductores

En términos generales, no es posible responder a la pregunta ¿Cuál es el límite en el cual una película puede considerarse delgada? Desde el punto de vista de K.L. Chopra [39], una película delgada no se define por su espesor, si no a partir del método de preparación; se considera “método de preparación de una película delgada” cuando ésta crece a partir de átomos o cúmulos de átomos que inciden sobre la superficie del sustrato [39]. Por ejemplo, se consideran películas delgadas las que se preparan por métodos físicos de evaporación; un método que está en el límite entre producción de películas delgadas y gruesas es el de rocío pirolítico. Sin embargo, la respuesta más acertada es decir que, en general, el límite está determinado por el espesor dentro del cual aparece alguna anomalía en las propiedades físicas del sólido, pero éste difiere dependiendo del fenómeno físico del que se trate [61]. En la práctica, desde el punto de vista de la física y la tecnología, una película delgada posee un espesor desde decenas de nanómetros hasta aproximadamente un micrómetro [61]. Como se verá a lo largo de esta sección, las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de las películas delgadas no sólo dependen de las técnicas de preparación, sino también de las condiciones de depósito [2, 39, 61-63].

1.4.1. Métodos de preparación

Existen diversas técnicas de depósito de películas delgadas de OCT [2]; las propiedades ópticas y eléctricas dependen fuertemente de la microestructura, estequiometría, y la naturaleza de las impurezas presentes durante el crecimiento; se ha observado que en cada técnica es posible obtener películas con diferentes características, dependiendo de las condiciones de preparación [2, 39, 61-63]. En esta parte del capítulo se resumen los puntos más importantes obtenidos por distintos grupos de investigación de acuerdo a las propiedades eléctricas y ópticas obtenidas por distintas técnicas de depósito. Además, es de gran importancia saber que aunque se utilice la misma técnica de depósito y condiciones similares por diferentes grupos de investigación, salvo algunas excepciones, es prácticamente imposible obtener películas con características similares. Los principales OCTs que se discuten (por ser los más utilizados) son el óxido de estaño, óxido de indio y el óxido de zinc.

Existen distintos métodos para depositar películas delgadas, que esencialmente se dividen en dos tipos: los métodos químicos (incluyendo los métodos electroquímicos) y los métodos físicos. Entre los primeros se encuentran, los electrodepositos catódicos, la oxidación anódica, el depósito por vapores químicos (CVD -Chemical Vapor Deposition-), el método de recubrimiento por sol-gel y el método de rocío pirolítico (SP -Spray Pyrolysis-). Entre los métodos físicos se encuentran, el depósito de vapores producidos por medios físicos (PVD -Physical Vapor Deposition-), el espurreo (Sputtering), el depósito de vapores producidos por un haz de electrones y el espurreo por haz de iones.

1.4.1.1. Depósito por vapores químicos

Esta técnica se utiliza en la industria de semiconductores, porque se pueden preparar películas de alta calidad sin la necesidad de alto vacío. Consiste en hacer reaccionar dos o más especies gaseosas sobre la superficie del sustrato, dando como resultado la formación de una película. Para llevar los reactivos hacia el sustrato, se utilizan diversos gases acarreadores tales como, oxígeno, nitrógeno, agua o argón. El proceso de descomposición debe ser tal que la reacción ocurra sólo en la superficie del sustrato y no en la fase gaseosa. La calidad de las películas depende de distintos parámetros, tales como la temperatura del sustrato, la velocidad del flujo de gas y la geometría del sistema. En la preparación de OCT, se ha encontrado la presencia de carbono en las películas debido a la baja temperatura de depósito y a que la oxidación de los compuestos orgánicos es incompleta. En cambio, si la temperatura es muy alta, la descomposición de los compuestos organometálicos se lleva a cabo en fase gas, formándose un polvo en lugar de una película. Las principales ventajas del proceso de depósito por vapores químicos (CVD por sus siglas en inglés) son la simplicidad, reproducibilidad y capacidad de producción a gran escala sin la necesidad de alto vacío como requerimiento esencial del proceso. Sin embargo, debido a la naturaleza de las reacciones químicas, se necesitan altas temperaturas de depósito, mayores a 450 °C, los gases utilizados son muy tóxicos y extremadamente inflamables, por lo cual se necesitan cuidados extremos. Se han desarrollado distintas variantes al método, tal como la creación de un plasma cercano al sustrato, dando como resultado películas de mayor calidad a más bajas temperaturas, éste se llama CVD asistido por plasma.

1.4.1.2. Rocío pirolítico

Esta técnica se utilizó por primera vez para sintetizar películas transparentes de óxidos (1944), posteriormente (1960) se prepararon películas de sulfuros y selenuros. El proceso consiste en rociar una solución sobre un sustrato a una temperatura entre 200 y 600 °C. La solución es generalmente acuosa o puede utilizarse una mezcla de solventes con el fin de reducir la tensión superficial de las gotas y aumentar su volatilidad en el proceso; ésta debe contener sales solubles de los elementos que van a formar parte de la película y el sustrato proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica y la recombinación de las especies constituyentes seguida por una sinterización y re-cristalización de los cúmulos de cristales dando como resultado una película continua.

El rociado de la solución se lleva a cabo mediante una boquilla rociadora con la ayuda de un gas acarreador el cual puede o no participar en la reacción pirolítica. La boquilla rociadora se puede fabricar de distintos materiales tales como vidrio, teflón, acrílico, cuarzo, latón o acero inoxidable, o se pueden utilizar cabezas de vibración ultrasónica para formar un patrón de tamaño de gota más controlado. En la figura 1.15, se observa un esquema de un equipo utilizado para depositar películas por este método, que muestra las partes esenciales del método.

Tabla 1.2. Condiciones de depósito y resultados para películas de OCTs preparadas por la técnica de depósito por vapores químicos (CVD) reportados en la literatura.

Óxido	Condiciones	% T	Resistividad (Ω -cm)	Notas	Ref.
In ₂ O ₃	InCl ₃ , SnCl ₂ en etanol	85	2×10^{-4}	Preparadas a 350 °C	[64]
	InAcAc*, SnAcAc Presión atmosférica	90	1.8×10^{-4}	450 nm, 450 °C, %Sn/In=3.1	[65]
	InAc ₂ (OH), SnAc ₂ **	<90	6.93×10^{-3}	260 nm, 1h de depósito a 300 °C, vidrio borosilicato	[66]
	In[OCMe(CF ₃) ₂] ₃ (H ₂ N- t-Bu)	85	$1-9 \times 10^{-3}$	180 nm, 2-3 %F 500-550 °C	[67]
	InCl ₃ , ZrCl ₄	90	$3.7-4.3 \times 10^{-4}$	%Zr = 1.9-7.8, velocidad de depósito de 0.7 nm/min	[68]
ZnO	Dietil zinc	90	$1-1.5 \times 10^{-3}$	Modificación de CVD, 2% Al,	[69]
	Zn(C ₂ H ₅) ₂ , Al(CH ₃) ₃ , 0.1-1 Pa	92-96	6×10^{-3}	En plasma de O ₂ y H ₂ , 673 K	[70]
CdO	2 Torr, 360 °C	80, absorbe de 400 a 450 nm (%T=0-50)	6×10^{-5}	In(dpm) ₃ *** Cd(hfa) ₂ (TMEDA)**** 650 nm, %In/Cd=5, cálculos de estructura de bandas de In _x Cd _{1-x} O	[71]
SnO ₂	Tetrametil estaño y SF ₆ , 15 Pa	-	$50-8 \times 10^{-3}$	En RF 13.56 MHz, velocidad de depósito 30-50 nm/min, Detecta enlaces Sn-F por IR	[72]
	SnCl ₄ , NH ₄ F, Freón	80-90	$15-30 \Omega/\square$	Se estudia el efecto del freón en la atmósfera reactiva. No menciona espesores	[73]
	SnCl ₂ ,	94-99	$10-100 \Omega/\square$	En películas con baja resistencia baja el % T a 50	[74]
	Butil cloruro de estaño, SbCl ₃ , Acido trifluoroacético, 660 °C	-	-	Estudio por microscopía de fuerza atómica del efecto de la rugosidad sobre la opacidad de las películas	[75]
	400 °C	83	7.5×10^{-4}	Dopaje con P, %P =3.7	[76]
	SbCl ₅ , C ₂ F ₃ Cl ₃ ,	5-90 depende de espesor	$0.01-1.4 \times 10^{-3}$	Velocidad de depósito de 1 a 3 nm/min, con espesores de 100 nm a 6 micras	[77]

* AcAc (Acetil Acetonato); ** Ac (Acetato); *** dpm (dipivaloilmetanato); **** hfa (hexafluoroacetil acetonato), TMEDA (tetrametiletilendiamina).

Los compuestos utilizados en este método deben de satisfacer las siguientes condiciones: (a) ser solubles y proporcionar todas las especies necesarias para producir el material deseado mediante una reacción química activada térmicamente. (b) los residuos de la reacción, así como los solventes deben de ser volátiles a la temperatura de rociado.

Tabla 1.3. Condiciones de depósito y resultados para películas de OCTs preparadas por la técnica de rocío pirolítico reportados en la literatura.

Material	Condiciones	% T	ρ (Ω -cm)	Notas	Ref.
In ₂ O ₃	470 C, InCl ₃	90	3.6x10 ⁻⁴	Espesores de 100 y 400 nm, %Sn/In = 3	[78]
	InAcAc, 480 °C, acetil acetona	88 a 600 nm	1.8x10 ⁻⁴	600 nm, %Sn/In=5	[79]
	InCl ₃ , SnCl ₄ en etanol	85-90	4x10 ⁻⁵	La resistividad reportada es errónea, debido a que no es posible alcanzar este valor para OCTs preparados por RP	[80]
	InCl ₃ , SnCl ₄ 500-560	85-90	4.8x10 ⁻⁴	Propiedades a %In/Sn = 5	[15, 82]
	InCl ₃ en mezclas de H ₂ O+etanol, 380 °C	< 88	1.28x10 ⁻³	Encuentra un fuerte efecto del solvente sobre las propiedades	[83]
	0.36 M InCl ₃ en etanol:agua 1:1	80	3x10 ⁻⁴	Realiza depósitos en áreas grandes de distintos OCTs	[84]
	InCl ₃ , SnCl ₄ en butil acetato, 500 °C	80-90	-	Tratamiento térmico en distintas atmósferas	[85]
	InCl ₃ , SnCl ₄ en metanol a 470 °C	-	2.2x10 ⁻⁴	Transición de la fase cúbica a la hexagonal de In ₂ O ₃	[86]
SnO ₂	470 C, SnCl ₄ , NH ₄ F	80	3x10 ⁻⁴	Espesor 400 nm	[78]
	SnCl ₂ , SbCl ₃ , NH ₄ F	-	6-9x10 ⁻³	Utiliza impurificación con Sb o F, y Sb+F	[28]
	SnCl ₄ , HF, 430 °C	95 a 750nm	1.2x10 ⁻³	Varía el ángulo boquilla-sustrato.	[87]
	SnCl ₄ en metanol 300-500 °C	79 a 600 nm	8.6x10 ⁻³	Espesor 450 nm	[79]
	SnCl ₄ , NH ₄ F 560-500 °C	85	5x10 ⁻³	Espesores de 500 nm	[81, 82]
	SnCl ₄ en H ₂ O o etanol, 500-600 °C	-	2x10 ⁻³	De los primeros reportes a cerca de este OCT.	[88]
	SnCl ₄ , NH ₄ F, 350 °C	80	6.6-0.9x10 ⁻³	Estudia efectos de concentración de NH ₄ F	[89]
	SnCl ₄ , NH ₄ F en etanol, 425 °C	80	1.5x10 ⁻³	Encuentra valores de banda óptica de 4.25 eV	[90]
	SnCl ₂ en isopropanol	60-85	>6x10 ⁻⁴	Mueve los sustratos con respecto a la boquilla	[91]
	SnCl ₄ , SbCl ₃ en propanol	85	2x10 ⁻³	Estudio detallado del dopaje de SnO ₂ con antimonio	[92]
ZnO	ZnCl ₂ , ZnAc ₂ , Zn(NO ₃) ₂ en H ₂ O, 400 °C	70-90	>4.6x10 ⁻³	Evalúa el efecto de la sal de partida.	[93]
	ZnAc ₂ , AlCl ₃ En Metanol	80	1.7x10 ⁻²	%Al =3, utiliza tratamiento térmico post depósito	[94]
CdO	CdAc, NH ₄ F en H ₂ O+CH ₃ OH	87	6.7x10 ⁻⁴	Obtienen la resistividad más baja para este CdO:F	[95]
	CdAc, 400 °C	-	1x10 ⁻²	Encuentran una banda óptica de 2.5 eV	[96]

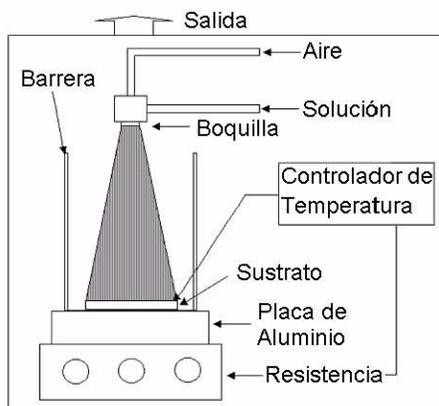


Figura 1.15. Diagrama esquemático de un equipo de rocío pirolítico.

Debido al bajo costo de los aparatos utilizados en la técnica de rocío pirolítico (TRP) y a la excelente productividad de altos volúmenes de películas, la TRP es muy atractiva para la comercialización e investigación de películas delgadas de metales nobles, óxidos metálicos, óxidos tipo espinela, calcogenuros y superconductores. Entre las ventajas de la TRP se encuentran:

- (i) La facilidad para dopar películas con casi cualquier elemento y en cualquier proporción, simplemente adicionando otro compuesto a la solución de partida. A diferencia de los métodos de físicos, no requiere de vacío en ninguna de las fases de depósito, lo cual es una gran ventaja si se requiere escalar la TRP a niveles industriales.
- (ii) Operando a temperaturas moderadas, la TRP puede usarse en sustratos sensibles a la temperatura. Cambiando la composición de la solución durante el depósito, se pueden preparar películas con gradiente de composición a lo largo del espesor.

La TRP es útil para la producción de óxidos simples, mezclas de óxidos, óxidos metálicos tipo espinela, calcogenuros binarios tales como: I-IV, II-VI, III-VI, IV-VI; calcogenuros ternarios del tipo: I-III-VI, II-II-VI, II-III-IV; compuestos de adamantina de cobre, tales como: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Se}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4/\text{Se}_4$, $\text{CuGaSnS}_4/\text{Se}_4$, $\text{Cu}_2\text{InSnS}_4/\text{Se}_4$, $\text{CuIn}_5\text{S}_4/\text{Se}_4$, etc. Además, la TRP ha sido empleada en la preparación de superconductores tales como: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, AgNO_3 ; $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ y $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$.

1.4.1.3. Otras técnicas de depósito

Existen otras técnicas de preparación de películas delgadas que se han utilizado en la preparación de óxidos conductores transparentes, en las tablas 1.4 a 1.8 se muestran algunos resultados reportados en la literatura.

1.4.1.4. Comparación entre los métodos de depósito

Se ha encontrado en la literatura que las propiedades de las películas delgadas dependen marcadamente de los métodos y parámetros de depósito [64-96, 99-111, 114-143]. En la tabla 1.9 se comparan las principales características de los métodos de depósito de películas delgadas de OCT.

Tabla 1.4. Condiciones de depósito y resultados de OCTs preparados por la técnica de sol-gel reportados en la literatura.

Material	Condiciones	%T	ρ (Ω -cm)	Notas	Ref.
In ₂ O ₃	InCl ₃ en AcAc SnCl ₄ en Etanol	90	9.5x10 ⁻⁴	Sustratos de óxido de titanio a 260 C, %Sn =10	[99]
	In(NO ₃) ₃ en etilenglicol y 2-4 pentadiona, 700 C	-	2.8x10 ⁻³	Con tratamiento térmico en H ₂ se alcanzan r de 6x10 ⁻⁴ Ω -cm	[101]
SnO ₂	SnF(OR)(AcAc) ₂ R = C ₂ H ₅ , CH(CH ₃) ₂ , C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	-	>22.5	Tratamiento térmico de 450 a 550 °C, se utiliza como Material de partida un compuesto con enlace Sn-F	[103]

Tabla 1.5 Condiciones de depósito y resultados de OCTs preparados por diversas técnicas de evaporación reportados en la literatura.

Material	Condiciones	%T	ρ (Ω -cm)	Notas	Ref.
	In y MoO ₃ en O ₂ a 9x10 ⁻² Pa, 350 C	>80	1.7x10 ⁻⁴	Se utiliza Mo como dopante activo con velocidades de depósito de 0.2-0.4 nm/s	[106]
	Aleación In-Sn a 3-60x10 ⁻⁵ Torr de O ₂	90	1-3x10 ⁻⁴	%Sn =10, velocidades de depósito de 0.15 nm/s	[107]
	Lingotes de In 623 K a 2x10 ⁻³ mbar	93	4x10 ⁻⁴	Evalúa distintas presiones y concentraciones de O ₂ en la cámara de vacío	[109]
SnO ₂	1x10 ⁻⁵ bar con descarga de RF de 13.56 MHz	-	-	Velocidades de depósito de 0.5-nm/s, la oxidación de la película de Sn se realiza con la ayuda de plasma de O ₂ /Ar	[110]
	Alambres de Sn 500 C a 10 ⁻⁵ mbar	-	-	Velocidades de depósito de 1 nm/s en sustratos de Si (100)	[111]

Tabla 1.6 Condiciones de depósito y resultados para películas de OCTs preparadas por haces de iones.

Material	Temperatura de depósito (C)	%T	ρ (Ω -cm)	Notas	Ref.
InO ₃	100	80	4.7x10 ⁻⁴	Uso de cúmulos de O ₂ en Ar, depósito a 6 nm/min	[132]
	80	80	5.5x10 ⁻⁴	Obtención de películas amorfas de ITO, depósito a 20 nm/min	[133]
	TA	90	5.2x10 ⁻⁴	Obtención de películas amorfas de ITO, depósito a 3.6 nm/min	[134]
SnO ₂	TA	80	-	Extenso estudio de las propiedades de distintos óxidos SnO _x	[136]
ZnO:Al	300	-	1x10 ⁻³	Plateado Iónico	[137]
	<150	80	7.3x10 ⁻⁴	Aumenta la cristalinidad con la temperatura de depósito	[138]

Material	Condiciones	%T	ρ (Ω -cm)	Notas	Ref.
In ₂ O ₃	In ₂ O ₃ , SnO ₂ , ZnO RF a 200 C en Ar+O ₂	90-95	$2-3 \times 10^{-4}$	ITO co-dopado con Zn, v=10 nm/min	[115]
	In ₂ O ₃ con barras de Er en Ar/O ₂	-	$10^{-2} - 10^{-3}$	Dopaje con erbio y reducción en N ₂ /H ₂	[119]
	ITO y Ag en Ar/O ₂ a 2×10^{-3}	50-85	$2 \Omega/\square$	Estructuras ITO/Ag/ITO que disminuyen la resistividad	[120]
	In ₂ O ₃ :SnO ₂ – DC 90:10, 1.1×10^{-1} Pa	88	6×10^{-4}	Películas amorfas con estudios electroquímicos	[123]
SnO ₂	Sn, Ar-O ₂ -Freon 1.33×10^{-6} Pa	-	-	Se encontraron mezclas de distintos óxidos de SnO _x	[124]
	Sn a distintas concentraciones de O ₂	-	-	Analizan el efecto de la presión parcial de O ₂ en la formación de SnO _x	[125]
ZnO	Zn, 500 C, DC en mezclas de NH ₃ -O ₂	85	31	Uso de sustratos de Al ₂ O ₃ , Dopado tipo p	[126]
	ZnO y Li:ZnO, RF-150 W, O/Ar	-	106-107	Tratamiento post-depósito en vacío, para aplicaciones piezoeléctricas	[128]
	ZnO-V ₂ O ₅ , DC y RF-50 W, 0.2-2Pa	90	5×10^{-4}	Alta estabilidad en medios ácidos	[130]
ZnO/ In ₂ O ₃	Zn ₃ In _{2-x} M _x O _y DC	90	4×10^{-4}	Evalúan dopajes con Sn, Al, Ga y Ge	[131]

Material	Condiciones	%T	ρ (Ω -cm)	Notas	Ref.
InO ₃	Pulsos de 6 J/cm^2 láser ArF de 193 nm	91	8.8×10^{-5}	La ρ más baja reportada para ITO sobre vidrio	[139]
	Pulsos de 1.5 J/cm^2 láser ArF de 193 nm	90	7.2×10^{-5}	Películas de ITO de 30 nm de espesor	[140]
	Pulsos de 3 J/cm^2 láser KrF de 248 nm	90	8.9×10^{-5}	Películas de ITO preparadas a temperatura ambiente con irradiación del sustrato	[141]
SnO ₂	Pulsos de 2.5 J/cm^2 láser de 532 nm	-	-	Obtención de la fase ortorrómbica	[142]
ZnO	Pulsos de $2-3 \text{ J/cm}^2$ láser ArF de 193 nm	90	1.44×10^{-4}	Óxido de zinc dopado con Al	[143]

En resumen, las principales ventajas y desventajas de las técnicas de preparación son las siguientes:

- El rocío pirolítico es utilizado para la producción en masa y a bajo costo de películas delgadas, donde la uniformidad no es un factor importante.
- Las técnicas asistidas por iones se utilizan principalmente para depositar películas delgadas sobre sustratos de plástico, debido a que no se requieren altas temperaturas de sustrato.

- Cuando se requiere alta reproducibilidad y producción en masa de películas delgadas, entonces, se deben utilizar las técnicas de espurreo o de depósito de vapores químicos (CVD). Aunque el espurreo es una técnica compleja y costosa, permite un mejor control de la composición y del espesor.
- Las demás técnicas, tales como la evaporación, depósitos por láser y sol-gel, se utilizan principalmente para propósitos puramente académicos.

Tabla 1.9 Características principales de los distintos métodos de depósito de películas delgadas de óxidos conductores transparentes. Para detalles ver texto.

Técnica de depósito	Temp. de sustrato	Velocidad de crecimiento	Uniformidad	Reproducibilidad	Costo	Conductividad	Transmitancia
CVD	Alta	Alta	Alta	Alta	Medio	Moderada-Excelente	Moderada-Excelente
Rocío Piroclítico	Alta	Alta	Baja	Moderada	Bajo	Moderada-Excelente	Moderada-Excelente
Espurreo	Baja	Baja	Excelente	Excelente	Alto	Excelente	Excelente
Haz de iones	Temp. Ambiente	Baja	Excelente	Excelente	Alto	Excelente	Excelente
Evaporación	Alta	Alta	Moderada	Moderada	Medio	Moderada-Excelente	Moderada
Sol-Gel	Alta	Baja	Baja	Baja	Medio	Baja	Moderada

Entre los distintos OCT que se describieron en esta sección, el ITO ha recibido una gran atención, por lo que se han investigado intensamente las condiciones experimentales para obtener el mejor material posible (más conductor y más transparente) [1, 2, 4, 7, 44, 57]. Recientemente [6, 10, 115, 126-130], se ha llegado a decir que el ZnO presenta características similares al ITO, por lo que quizás lo sustituya en el futuro, debido al bajo costo de los precursores, a que la conductividad sea del mismo valor y a la alta transparencia. Debido también al bajo costo del SnO₂:F, es investigado ampliamente aun en la actualidad [16, 21, 28, 32, 72-74, 147]. Además, éste es utilizado masivamente en diversas aplicaciones y producido en áreas grandes [84, 148, 149].

1.4.2. Mecanismo de crecimiento de películas delgadas

La nucleación y el crecimiento de películas delgadas se ha estudiado ampliamente, mediante técnicas experimentales y teóricas, tales como: Microscopía electrónica de transmisión y de barrido, elipsometría, métodos montecarlo y dinámica molecular [63]. En la literatura, se han propuesto tres modos de crecimiento: (1) El crecimiento de islas tridimensionales (Volmer-Weber), (2) el crecimiento por monocapas bidimensionales (Frank-van der Merwe) y (3) el crecimiento bidimensional de monocapas, seguido por la nucleación y crecimiento de islas tridimensionales (Stranski-Krastanov). Los tres modos de crecimiento se esquematizan en la figura 1.16. Se ha encontrado, que el modo de crecimiento depende fuertemente de la termodinámica de la superficie del sistema película-sustrato y de la energía de la interfase película-sustrato [63, 151]. Por ejemplo,

cuando la energía de enlace entre los átomos o moléculas depositadas es más fuerte que la interacción con el sustrato, ocurrirá la formación de islas (modo V-W).

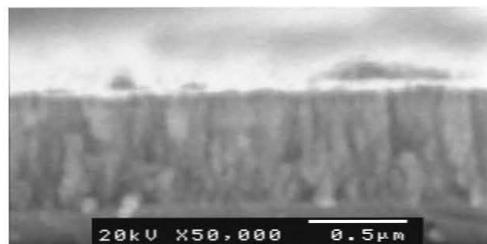
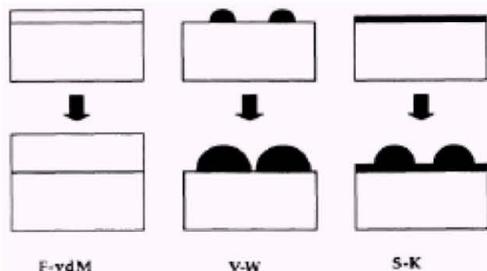


Figura 1.16. Diagrama esquemático de los tres posibles modos de crecimiento, monocapas bidimensionales o Frank-van der Merwe (F-vdM), islas tridimensionales o Volmer-Weber (V-W) y monocapas seguido por islas o Stranski-Krastanov (S-K).
 Figura 1.17. Fotografía tomada por microscopia electrónica de barrido del perfil de una película de ZO-TO depositada sobre silicio.

Salvo pocas excepciones [152, 153], los OCTs presentan una estructura policristalina. Se ha reportado, que el crecimiento de películas policristalinas se lleva a cabo por las siguientes etapas: nucleación de islas, crecimiento del cristal (grano o isla) y coalescencia de islas [154]. En este trabajo, se encontró que los OCTs crecen del modo V-W, formando cristales columnares (ver figura 1.17).

1.5. Aplicaciones de películas delgadas de óxidos conductores

1.5.1. Hornos transparentes y ventanas de selección espectral

Los hornos transparentes son utilizados para observar las muestras durante el tiempo que se someten a calentamiento, éstas comúnmente se fabrican con vidrios resistentes al calor recubiertos con una película ultra-delgada de oro, la cual es semitransparente en el visible y refleja la radiación calorífica (rayos infrarrojos). En los hornos, el calor se disipa a través de los vidrios de dos formas: conducción y radiación. La película de oro refleja los rayos IR, previniendo que el calor se disipe por radiación, confinándose el calor dentro del espacio cerrado por los vidrios (ver figura 1.18). Sin embargo las películas ultra-delgadas de oro son demasiado costosas; por ello, en este tipo de hornos se utilizan materiales transparentes a la luz visible y con buena conductividad eléctrica [156]. Por el bajo costo, las películas delgadas de SnO₂ dopadas con antimonio o flúor, son las más utilizadas en estas aplicaciones. Los vidrios recubiertos con películas delgadas de OCT son llamados espejos caloríficos, debido a que reflejan la radiación infrarroja. Como se estudio en una sección anterior, la reflexión de los IR se debe a los electrones de conducción y ocurre cerca de la longitud de onda de plasma a la cual el ensamble de electrones entra en resonancia con el campo eléctrico alterno de la radiación electromagnética. De acuerdo a la referencia [156], las películas más adecuadas para esta aplicación son las que presentan un borde de plasma de alrededor de 1200 nm; es decir, usando a las gráficas calculadas en la sección 1.3.3, estas películas deben de presentar una movilidad de 20 cm²/Vs, con concentraciones de acarreadores de 1×10^{21} cm⁻³ y espesores entre 200 y 500 nm.

Cabe mencionar, que las características de las películas utilizadas en los hornos transparentes también son adecuadas para aplicaciones en ventanas de selección espectral en edificios y casas habitación que se encuentren en climas cálidos y fríos, ya que conservan el clima a una temperatura estable dentro de las habitaciones [4, 44, 57].

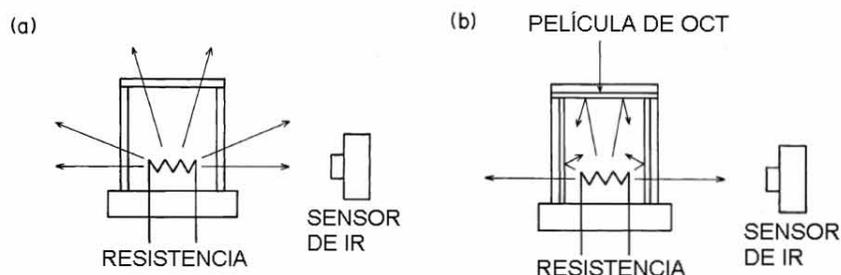


Figura 1.18. Esquema de un horno transparente, en (a) se muestra que escapa mayor cantidad de radiación IR debido a que las ventanas son vidrios comunes; (b) la radiación IR se refleja debido a que los vidrios están recubiertos con un OCT, manteniendo la temperatura dentro del horno. Figura tomada de la referencia [156].

1.5.2. Electrochromismo y baterías recargables

La creación de dispositivos electrocrómicos [157] y baterías recargables de iones litio, sodio o potasio [158], tienen un amplia gama de aplicaciones; entre ellas se encuentran: la fabricación de ventanas inteligentes (éstas son capaces de cambiar su color por la acción de un pequeño voltaje), el desarrollo de letreros luminiscentes y el almacén de energía eléctrica manteniendo bajos pesos en las baterías [159]. Un dispositivo electrocrómico funciona prácticamente igual que una batería recargable en configuración de película delgada porque presenta ciclos reversibles de carga y descarga eléctrica junto con un cambio de color [160].

Un dispositivo electrocrómico típico está formado por cinco capas: un conductor transparente, el material electrocrómico, un electrolito, un material que almacene iones y otro conductor transparente (ver figura 1.19). En el depósito de materiales electrocrómicos, se han realizado estudios variando la conductividad eléctrica del OCT [161], concluyendo que es más adecuado emplear OCTs con una baja resistencia (de alrededor de $10 \Omega/\text{cuadro}$). Además, se han utilizado OCTs amorfos que sirven a la vez de conductor y almacén de iones, ahorrándose, una película en el dispositivo [122].

Las características que deben cumplir los OCTs en la fabricación de dispositivos electrocrómicos son una alta transparencia y alta conductividad. Los materiales electrocrómicos más estudiados son los óxidos de tungsteno y el de níquel, que presentan coloración del tipo catódica y anódica, respectivamente [162, 163]. Entre otros óxidos de metales de transición, se encuentran el de cromo, vanadio, hierro y cobalto [164].

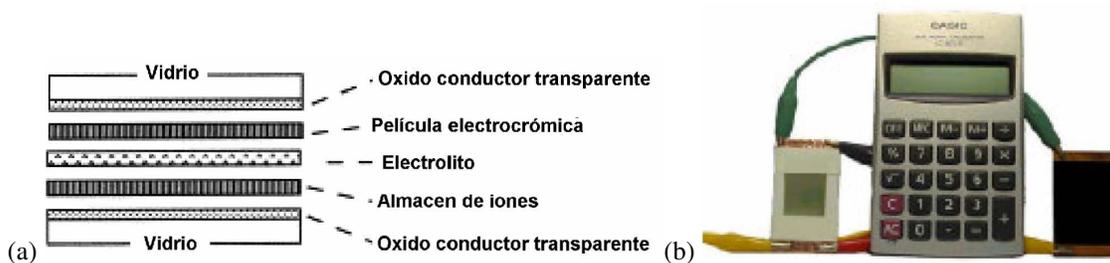
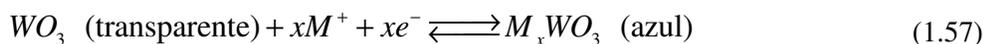


Figura 1.19. (a) Esquema de un dispositivo electrocrómico. (b) Batería electrocrómica recargable [158].

Existen distintas teorías que explican el cambio de coloración en un material electrocrómico, entre las más aceptadas, se encuentran, la de “resonancia” de los electrones entre dos sitios catiónicos adyacentes, y la formación de polarones de radio pequeño (un polaron es una partícula formada por la interacción de un electrón o hueco con un catión o anión del sólido) [166, 167]. Entonces a final de cuentas, las dos teorías explican de la misma forma el mismo fenómeno pero con distinto nombre, porque en la resonancia de electrones existe una transferencia de carga entre un W^{VI} y un sitio vecino W^V ; lo mismo pasa con los polarones de radio pequeño, es decir la formación de una fuerte interacción entre el catión y el electrón (formación de un sitio W^V) que se mueve a través del sólido, debido a la acción de un fotón. Estas ideas se pueden condensar en la siguiente fórmula:



En la transferencia de carga dada en la ecuación anterior, los electrones se excitan ópticamente desde un estado electrónico basal a un estado electrónico vacante del ión vecino. Este tipo de transiciones dan lugar a bandas de absorción anchas e intensas localizadas en el visible e IR cercano con coeficientes de absorción molares entre 1400 y $5600 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [166, 167]. La reacción química que sucede en el proceso electrocrómico es la siguiente:



Donde $M^+ = H^+, Li^+, Na^+ \text{ o } K^+$, son los cationes intercalados; es posible realizar una modulación óptica entre el estado transparente y el azul controlando la concentración x de iones/electrones inducidos en la película electrocrómica. Utilizando películas de OCT preparadas en este trabajo, se reportó en la literatura especializada acerca de las propiedades electrocrómicas de WO_3 [165].

1.5.3. Fotocatálisis

La fotocatálisis se ha empleado satisfactoriamente en la degradación de compuestos orgánicos que se encuentran disueltos en aire o agua; por lo tanto, esta técnica es útil en la disminución de la contaminación ambiental [168]. La mayor parte de fotocatalizadores están basados en óxido de titanio, que puede estar disperso o fijo sobre distintos sustratos. Como sustratos, se ha utilizado vidrio [169, 170], silicio [170] o algún óxido conductor transparente [169-171]. La fotocatálisis se lleva a cabo por el siguiente mecanismo: la foto-generación de pares electrón-hueco; la migración de

los huecos y los electrones hacia la superficie del fotocatalizador; la reacción química de los compuestos adsorbidos sobre la superficie del fotocatalizador, en medios acuosos se puede adsorber sobre la superficie del fotocatalizador: OH, O₂ y H₂O y en medios orgánicos se adsorben las moléculas orgánicas. En medios acuosos se da la formación de radicales OH· y de iones O₂⁻ que da lugar a la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos debido al gran potencial de oxidación de estas especies.

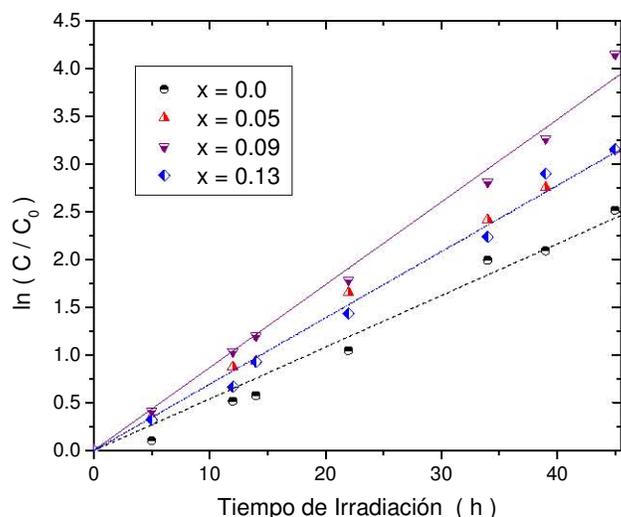
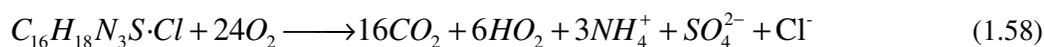


Figura 1.20. Degradación fotocatalítica de azul de metileno por fotocatalizadores basados en TiO₂:Sn.

Uno de los mayores problemas en el diseño de fotocatalizadores es suprimir la recombinación electrón-hueco; por ello se han propuesto la síntesis de fotocatalizadores basados en óxidos mixtos o el dopaje del óxido de titanio. Entre los fotocatalizadores que se han sintetizado, se encuentran: el Sn:TiO₂ [172-174], el SnO₂/TiO₂ realizado durante este trabajo [174], el WO₃/TiO₂ [175], entre otros. Frecuentemente, en los trabajos de este tipo se degradan compuestos orgánicos que presentan color, tales como el azul de metileno (AM) y se sigue la reacción por medio de colorimetría. En la figura 1.20, se observa como disminuye la concentración del AM conforme aumenta el tiempo de exposición a luz UV de la solución de AM junto con el fotocatalizador, exhibiendo una cinética de pseudo primer orden, como la obtenida en otros trabajos [175, 176]. La reacción de mineralización del AM es la siguiente:



Desgraciadamente, alcanzar la mineralización total es complicado; en la mayoría de los trabajos publicados [169-171], sólo se sigue la disminución del color en la solución, sin describir que tipo de intermediarios se forman durante la reacción de fotodegradación (1.58). Por ello, en este trabajo se realizó un estudio por resonancia magnética nuclear de ¹H (MRNH) para detectar que compuestos se forman durante la reacción de fotodegradación. En la figura 1.21 se presenta un espectro de resonancia magnética nuclear de ¹H, de la solución de AM antes de irradiarla y después de irradiarla

por 40 h. En la parte (a) se muestra la estructura del AM junto con el espectro que presenta señales entre 6 y 7 ppm, pertenecientes a hidrógenos aromáticos, la señal a 3 ppm pertenece a los hidrógenos del grupo CH₃ [177]. En la parte (b) de la figura 1.21, se observa la total descomposición de los anillos aromáticos (no hay señales a 6-7 ppm) y de los grupos -CH₃ (no se encuentran señales a 3 ppm); además, se observa la aparición de otras señales correspondientes a los productos de la degradación, la señal a 2.6 ppm se identifica como hidrocloreto de dimetilamina, la de 2.5 ppm como hidrocloreto de metilamina; las señales a 1.8 y 1.2 ppm corresponden a metanotiol [177]. Otra forma de suprimir la recombinación electrón-hueco es depositar el fotocatalizador sobre un OCT, como lo propusieron Vinodgopal y Kamat en su trabajo pionero [171]. Ambos medios de disminuir la recombinación ha sido efectiva [171-176]; sin embargo, aun hace falta más investigación en este campo de aplicación de las películas delgadas de OCTs.

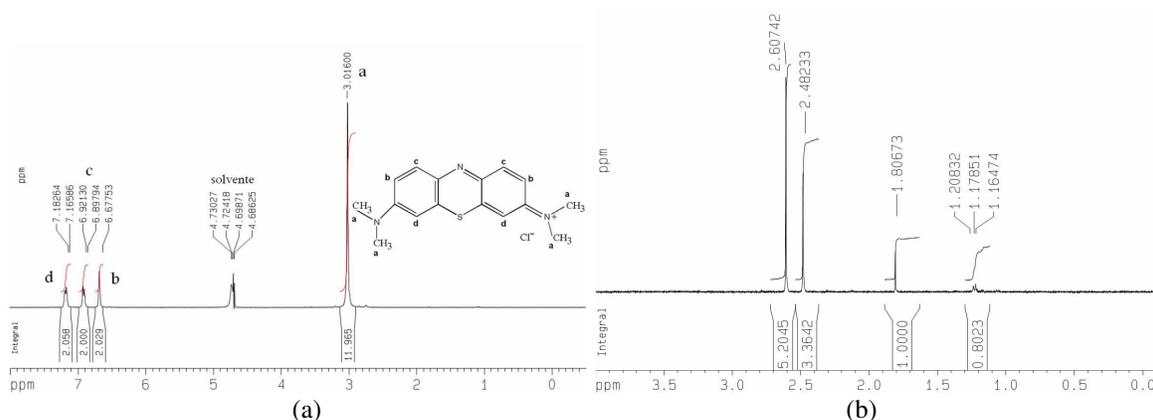


Figura 1.21. Espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H de (a) solución acuosa de azul de metileno antes de empezar la reacción de degradación, (b) solución de azul de metileno después de 40 h de fotodegradación. Espectros determinados en un Bruker Avance 400 a una frecuencia de 400.13 Mhz, utilizando como solvente agua deuterada.

1.5.4. Diodos emisores de luz y pantallas planas

Actualmente el mercado de los televisores y monitores de computadora se está moviendo a la comercialización de pantallas planas, fabricadas a partir de los nuevos dispositivos optoelectrónicos llamados diodos emisores de luz orgánicos (Organic Light Emitting Diodes -OLEDs) [178]. Entre las ventajas de los OLEDs, se encuentran; electroluminiscencia en un amplio intervalo del espectro visible, bajo consumo de energía, emisión independiente del ángulo, además, de ser una tecnología relativamente simple [179]. Debido a que los dispositivos emiten por sí mismos, no requieren de polarizadores ni de otras fuentes de iluminación. La figura 1.22, esquematiza la estructura de un OLED construido con moléculas orgánicas pequeñas; en donde el cátodo es un material opaco con una función trabajo pequeña, y el ánodo es un conductor transparente con una función trabajo grande tal como el ITO (para una comparación de los valores de la función trabajo de distintos materiales, ver la tabla 1.10). Como es de esperar, se emite la luz a través del OCT y del sustrato transparente (vidrio).

Tabla 1.10. Valores de la función trabajo (FT) para distintos conductores transparentes y algunos metales.			
Material	FT (eV) [8]	Material	FT (eV)[180]
ZnO:F	4.2	Mg	3.7
ZnO	4.5	Ag	4.3
In ₂ O ₃ :Sn	4.8	Au	5.1
SnO ₂ :F	4.9	Ni	5.15
ZnSnO ₃	5.3	In	4.1

El funcionamiento de un OLED, es como sigue [179]: al aplicar un campo eléctrico, existe la inyección de electrones desde el cátodo hacia el orbital molecular desocupado más bajo de la capa transportadora de electrones (frecuentemente tris(8-hidroxiquimoleina)aluminio -Alq₃-) y la de huecos desde el ánodo hacia el orbital molecular ocupado más alto de la capa inyectora de huecos (frecuentemente naftafenil bencidina -NPB-) . En algunos OLEDs se hace crecer una película de ftalocianina de cobre (CuPc) entre la capa de NPB y el ánodo (ver figura 1.22), la cual sirve como modificador de las propiedades fisicoquímicas del ánodo. El campo aplicado lleva los electrones y los huecos hacia la capa emisora (frecuentemente de Alq₃ dopada con moléculas orgánicas), en la cual son recombinados dando lugar a la emisión de fotones. Dependiendo del dopaje de la capa emisora, es posible modificar la frecuencia de emisión del OLED (380-780 nm) [179].

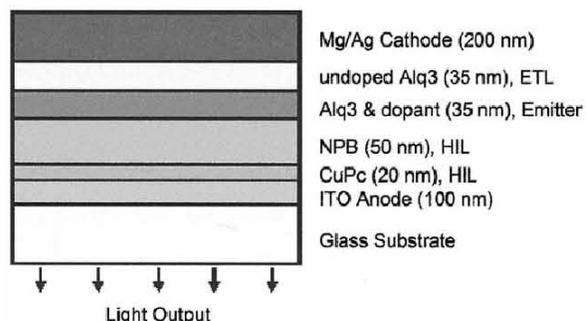


Figura 1.22. Esquemas de un dispositivo OLED y espesores típicos de las películas que lo forman. Las flechas indican la dirección de la emisión de luz. Figura tomada de la referencia [179].

Para este tipo de aplicaciones se requieren obviamente altas conductividades y transparencias en el visible, además de una función trabajo relativamente alta (>4.5 eV) y una superficie poco rugosa. Para obtener estas dos últimas propiedades adecuadas para la fabricación de OLEDs, se debe modificar la superficie del OCT. Se sabe que una alta rugosidad en la superficie provocara la localización de la densidad corriente que generará una elevación de la temperatura local, disminuyendo la eficiencia luminosa del OLED. Entre los métodos de pulido, se encuentran los mecano-químicos [181] y el bombardeo con haces de iones [182]. Para la modificación de la función trabajo se deben modificar los constituyentes del OCT o cambiar los estados de superficie. La modificación de los estados de superficie se ha llevado a cabo con tratamientos en plasmas de oxígeno, nitrógeno y cloro [183]. La otra forma de elevar la función trabajo es la introducción de metales con altas funciones trabajo, tales como la introducción de níquel [184, 185]. Éste último método ha sido más efectivo logrando obtener funciones trabajo en ITO de 4.6 a 5.7 eV [184, 185]. Como alternativas al ITO se han reportado nuevos OCTs con funciones trabajo altas (hasta de 6.1 eV) para el Zn_{0.45}In_{0.88}Sn_{0.66}O₃ con una resistividad eléctrica de $4.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ [186].

CAPÍTULO 2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS CONDUCTORES

2.1 Introducción

Se sabe que las propiedades físicas y químicas de las películas delgadas de óxidos conductores dependen fuertemente de su estructura, en particular de la cristalografía, morfología, tamaño de grano, orientación y composición. Usualmente se seleccionan los métodos de investigación y análisis de acuerdo al tipo de información que se necesita para entender las propiedades de las películas de acuerdo a las aplicaciones de éstas. Por ejemplo, la estructura morfológica y cristalográfica se puede obtener por Microscopía electrónica y por difracción. Mientras que los métodos espectroscópicos electrónicos y de masas sirven para obtener información acerca de la composición química y/o la estructura electrónica, los cuales dependen de la estructura y morfología y viceversa. Además, las propiedades ópticas y eléctricas dependen de todas las propiedades mencionadas anteriormente. Para conseguir una descripción completa de las propiedades de las películas, se debe realizar una caracterización completa por distintas técnicas, para poder obtener información complementaria y explicar las interrelaciones de todas las propiedades de los materiales preparados. La mayor parte de las técnicas de caracterización que emplean algún tipo de radiación, son utilizadas en ciencia y tecnología de películas delgadas, éstas se resumen en la tabla 2.1.

2.2. Propiedades Ópticas

Las mediciones ópticas se utilizan para determinar la energía de la banda prohibida y el tipo de transición (permitida directa, prohibida directa, permitida indirecta o prohibida indirecta). Además, se obtiene el grado de transparencia de las películas y en el intervalo del infrarrojo medio, es posible observar las vibraciones de la red cristalina (fonones característicos). La caracterización de la banda prohibida requiere de ajustes de los datos experimentales a algún modelo ideal. A pesar del alto grado de incertidumbre que es posible obtener; mediante un análisis adecuado se obtienen resultados confiables [44]. El grado de transparencia y la determinación de las frecuencias de vibración, al ser medidas directas, no exhiben ningún tipo de ambigüedad.

2.2.1. Determinación del coeficiente de absorción

La idea básica es medir la transmitancia (T) en un espectrofotómetro; cuando el haz de luz incide perpendicularmente sobre la muestra y despreciando los efectos del sustrato, T está dada por la ecuación (1.47). Para longitudes de onda cercanas a la energía de la banda prohibida, las pérdidas por reflexión son despreciables [206], por lo tanto, $R \rightarrow 0$, y la expresión (1.47), se reduce a:

$$T = e^{-\alpha t} \quad (2.1)$$

Tabla 2.1. Técnicas de caracterización utilizadas en ciencia y tecnología de películas delgadas, clasificadas de acuerdo al tipo de radiación que se utiliza para provocar una señal secundaria, la cual es detectada.

Haz primario	Intervalo de energía	Señal secundaria	Acrónimo	Técnica	Aplicación
Electrones	0.3-30 keV	Electrones	SEM	Microscopía electrónica de barrido	Morfología de la superficie
	1-30 keV	RX	EDX	Espectroscopia de rayos X dispersados	Composición de una región
	100-400 keV	Electrones	TEM	Microscopía de transmisión de electrones	Estructura
	100-400 keV	Electrones, RX	STEM	Microscopía de transmisión barrido	Imagen y análisis de RX
Iones	0.5-2.0 keV	Iones	ISS	Espectroscopia de dispersión de iones	Composición de la superficie
	1-1000 keV	Rayos γ	RNR	Reacción nuclear resonante	Composición en función de la profundidad
Fotones	> 1 keV	RX	XRD	Difracción de rayos X	Estructura cristalina
	> 1 keV	Electrones	XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de RX	Composición de la superficie
	6.2-1.5 eV	Fotones	UV-VIS	Espectroscopia UV-visible	Transparencia, obtención de la banda prohibida
	1.2-0.5-0.05 eV	Fotones	IR	Espectroscopia de IR	Fonones y plasmones característicos

Obteniéndose la siguiente relación para el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.2)$$

Se ha encontrado que la variación del coeficiente de absorción cercano a la absorción fundamental determina el tipo de transición [44, 206, 207]. Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran en el mismo valor de k , se dice que la transición óptica es directa; cuando no sucede esto la transición es indirecta (ver figura 2.1). En las transiciones directas, un fotón excita a un electrón de la banda de conducción a la de valencia conservándose el momento ($\Delta k = 0$). Para una transición permitida directa en bandas parabólicas, la variación de α con la energía del fotón para $h\nu > E_g$ está dada por [30, 206-208] :

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.3)$$

donde E_g es la energía de la banda prohibida. Si se reorganiza esta expresión, se obtiene la siguiente expresión lineal:

$$\alpha^2 \propto h\nu - E_g \quad (2.4)$$

Para transiciones prohibidas directas en bandas parabólicas, es válida la siguiente expresión [30, 208]:

$$\alpha^{3/2} \propto h\nu - E_g \quad (2.5)$$

Cuando la transición es indirecta, la absorción óptica requiere un cambio de momento del electrón, por lo tanto, se debe generar un fonon que será absorbido o emitido simultáneamente con la absorción del fotón para satisfacer la conservación del momento. Para una transición permitida indirecta, en bandas parabólicas, la variación de α con la energía del fotón es [208]:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - (E_g - E_f))^2}{e^{E_f/k_B T} - 1} + \frac{(h\nu - (E_g + E_f))^2}{1 - e^{-E_f/k_B T}} \quad (2.6)$$

donde E_f es la energía del fotón con energía igual a la separación en el espacio k entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. El primer término de esta ecuación corresponde a la absorción del fotón, este término es distinto de cero para $h\nu > E_g - E_f$; el segundo término corresponde a la emisión del fonon y es distinto de cero para $h\nu > E_g + E_f$. Para bajas temperaturas ($E_f \gg k_B T$) el denominador del primer término es grande, así que el segundo término domina el coeficiente de absorción; en este caso, reorganizando la expresión, queda:

$$\alpha^{1/2} \propto h\nu - (E_g + E_f) \quad (2.7)$$

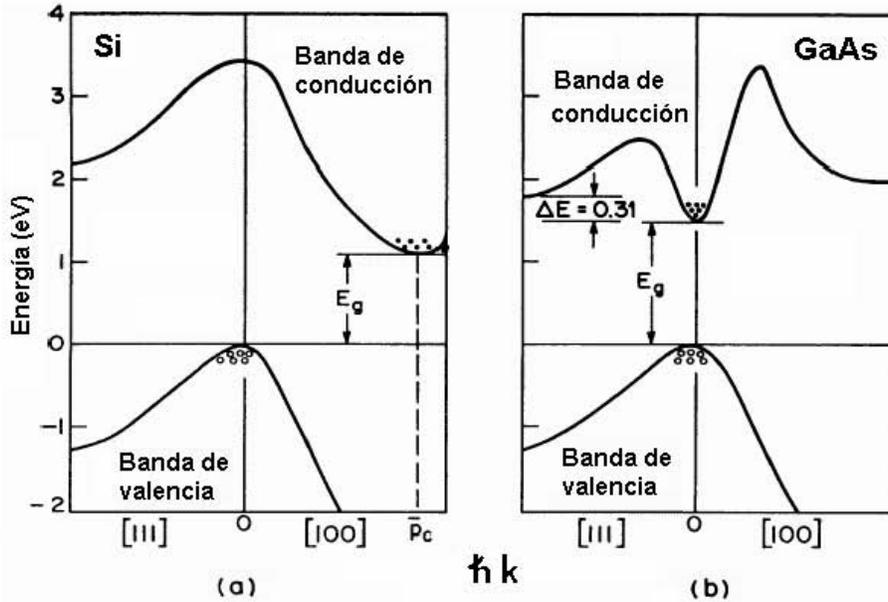


Figura 2.1. Transiciones ópticas permitidas en un sólido, (a) indirecta y (b) directa.

Con el incremento de la temperatura $E_f \ll k_B T$, resultando la siguiente expresión [208]:

$$\alpha^{1/2} \propto h\nu - (E_g - E_f) \quad (2.8)$$

La obtención de E_g y el tipo de transición se realiza con la construcción de gráficas del tipo α^m como función de la energía del fotón, donde m toma los valores de 2 (transición directa permitida), 2/3 (transición prohibida directa), 1/2 (transición permitida indirecta) y 1/3 (transición prohibida indirecta). El valor de m producirá una gráfica lineal en la vecindad de E_g que indica el tipo de transición y la intersección de la línea con el eje $h\nu$ dará un valor estimado de E_g . En la práctica, frecuentemente se encuentra un gran grado de ambigüedad en la interpretación de los resultados, pero este método se considera útil para este tipo de caracterizaciones [44].

2.3. Mediciones de espesor de películas delgadas

Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los OCTs, dependen fuertemente del espesor de la muestra. Por ello es muy importante conocer el espesor de las películas delgadas, para la medición de éste se han diseñado dos tipos de técnicas, las ópticas y las mecánicas, ambas se explican brevemente en esta sección.

2.3.1. Métodos ópticos

Existen distintos tipos de métodos ópticos que sirven para determinar el espesor [44]; desgraciadamente, por limitaciones técnicas, sólo se mencionará el método más sencillo y de más bajo costo. Este consiste en la medición del espectro de transmitancia; mediante un análisis matemático adecuado, es posible obtener el espesor de una película que absorbe débilmente en algún intervalo del espectro electromagnético. Como se explicó en la sección 1.3.3., el espectro de transmitancia de un OCT depende fuertemente del espesor, observándose el fenómeno de interferencia (máximos y mínimos en los espectros de transmitancia y reflectancia). Este se debe a las diferencias de trayectoria que surgen entre dos o más haces de luz que provienen de las interfases película/aire y película/sustrato; entonces la diferencia de las trayectorias ópticas se relacionan con el espesor de las películas [44].

En la región del espectro electromagnético en la que las películas delgadas de OCTs son altamente transparentes, el coeficiente de absorción presenta valores muy pequeños; siguiendo el esquema presentado en la figura 1.12, la transmitancia se puede expresar por la siguiente expresión [209]:

$$T = \frac{16n_0n_1^2n_2\alpha_k}{C_1^2 + C_2^2\alpha_k^2 + 2C_1C_2\alpha_k \cos\left(\frac{4\pi n_1 t}{\lambda}\right)} \quad (2.9)$$

Donde $C_1 = (n_1 + n_0)(n_2 + n_1)$, $C_2 = (n_1 - n_0)(n_2 - n_1)$ y $\alpha_k = e^{-4\pi kt/\lambda}$. Los máximos y mínimos en la expresión (2.9), ocurren cuando [210-211]:

$$\frac{4\pi n_1 t}{\lambda} = m\pi \quad (2.10)$$

Donde m es un número entero (orden de interferencia). Para la mayoría de los casos, $n_1 > n_2$ (sustrato transparente), por lo que $C_2 < 0$. Los valores extremos de la transmitancia, están dados por:

$$T_{max} = \frac{16n_0 n_2 n_1^2 \alpha}{(C_1 + C_2 \alpha_k)^2} \text{ y } T_{min} = \frac{16n_0 n_2 n_1^2 \alpha}{(C_1 - C_2 \alpha_k)^2} \quad (2.11)$$

A partir de las ecuaciones (2.11), se pueden determinar los valores de n_1 , k y t (espesor). Las expresiones de T_{max} y T_{min} determinan la envolvente del espectro de transmitancia determinado en un espectrofotómetro, ver figura 2.2a. A partir de las ecuaciones anteriores se llega a [209]:

$$n_1 = \left[N + (N^2 - n_0^2 n_2^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

Donde $N = \frac{n_0^2 + n_2^2}{2} 2n_0 n_2 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}}$. Entonces, es posible determinar n_1 a partir del espectro

de transmitancia conociendo los valores de n_0 y n_2 (índices de refracción del aire y sustrato, respectivamente). Sabiendo el valor de n_1 , se puede calcular el espesor a partir de dos máximos o mínimos a partir de la ecuación [209]:

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2 [n_1(\lambda_1) \lambda_2 - n_1(\lambda_2) \lambda_1]} \quad (2.13)$$

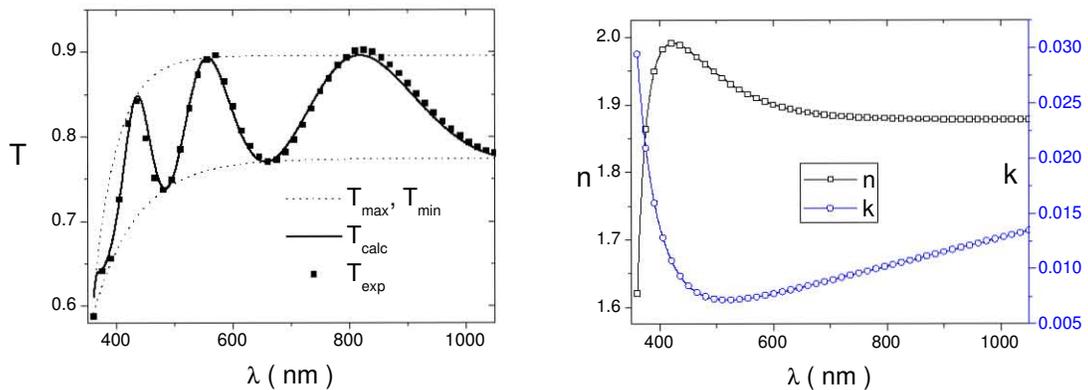


Figura 2.2. (a) Espectros experimental (cuadros) y calculado (líneas continuas) para una película de ZOTO:F. (b) Valores de n y k a distintas longitudes de onda (λ).

Donde M es el número de oscilaciones entre los dos extremos (p.e. $M = 1$ cuando se toman dos máximos consecutivos) y $n_l(\lambda_i)$ son los valores de los índices de refracción a las respectivas longitudes de onda. Además, es posible saber el espesor determinando los valores de n_l y k a distintas longitudes de onda (ver figura 2.2b); posteriormente sustituyendo tales valores en la ecuación (2.9), se obtiene un espectro de transmitancia calculado (T_{cal}) y se compara con el obtenido experimentalmente (T_{exp}), ver figura 2.2a.

Los valores obtenidos por este método se apegan a los espesores determinados por la técnica de perfilometría. En la figura 2.2 se muestra el caso para una película de ZOTO:F, en el cual, se determinó por este método un espesor de 430 nm, un valor muy cercano al obtenido por medio de un perfilómetro (440 ± 10 nm) y al valor determinado por la teoría de Drude (420 nm), ver sección 1.3.3.

2.3.2. Métodos mecánicos

En este tipo de técnicas, se mide un cambio de alturas en la muestra, haciendo pasar sobre la superficie de la muestra una punta de diamante de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ de radio, como se indica la figura 2.3. La punta se mueve horizontalmente a distintas velocidades sobre la superficie de la muestra, y unos sensores electromagnéticos detectan los movimientos verticales, dando como resultado un perfil de alturas, por ello, a esta técnica se le conoce como perfilometría. Para determinar el espesor de la película, es necesario que el sustrato tenga una parte de la superficie sin recubrir, es decir se debe de fabricar un escalón, como se observa en la figura 2.3. Los perfilómetros, son capaces de medir cambios de altura (escalones) desde 20 nm hasta $65 \mu\text{m}$, con una resolución de aproximadamente 1 nm. Además, en este tipo de equipos se puede determinar la rugosidad de la película y/o del sustrato.

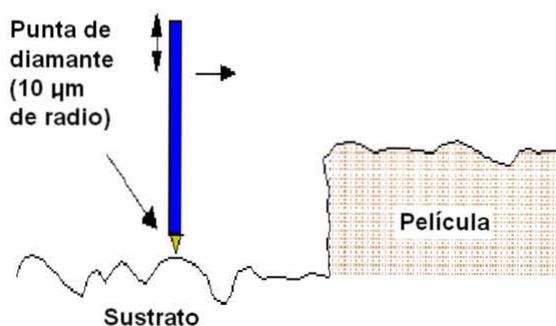


Figura 2.3. Esquema de funcionamiento de un perfilómetro utilizado en las mediciones de espesor.

Existen distintas formas de obtener un escalón; la primera es bloqueando una parte del sustrato durante el depósito; la segunda, es atacando químicamente parte de la película manteniendo la otra parte de ésta intacta (bloqueándola con una cinta adhesiva). Según los cuidados en la fabricación del escalón, los dos métodos son adecuados para las mediciones de espesor, pero en este trabajo, sólo por cuestiones prácticas se prefiere el segundo método. El compuesto utilizado para el ataque

químico depende de la película de OCT; entre ellos, se encuentran el Zn y HCl para el FTO/SnO₂ y el FeCl₃ y NO₃ para el ITO/In₂O₃.

2.4. Determinación de las propiedades eléctricas

Entre las propiedades fisicoquímicas más importantes de las películas delgadas de OCT, se encuentran las características eléctricas, para determinarlas se han desarrollado distintas técnicas, entre ellas se encuentra el Efecto Hall y el método de cuatro puntas. Este último sirve para determinar la resistividad eléctrica; el efecto Hall es útil para determinar el tipo y la concentración de acarreadores, y es utilizado en la fabricación de dispositivos sensores de campos magnéticos. Existen distintos tipos de efecto Hall, por ejemplo, a muy bajas temperaturas, en semiconductores bidimensionales, existe una cuantización de la resistencia de Hall, dando como resultado el efecto Hall cuántico; sin embargo, este efecto no tiene relevancia en este trabajo.

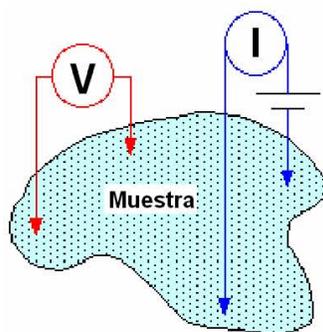


Figura 2.4. Esquema del método de van der Pauw, utilizado en las mediciones de resistividad y efecto Hall.

En ausencia de un campo eléctrico los electrones en un semiconductor están en estado de equilibrio, el cual se establece debido a la interacción de los electrones con la red y sus defectos, tales como las imperfecciones, las vibraciones térmicas y las impurezas. Como se explicó en el capítulo anterior, cuando se aplica un campo eléctrico, los electrones fluyen en contra de la dirección de \vec{j} , de acuerdo a la ley de Ohm ($\vec{j} = E/\rho$). Para una muestra de forma rectangular, la resistencia R esta dada por:

$$R = \rho \frac{a}{bt}; R = \frac{\rho}{t} = R_c \quad (2.14)$$

Donde a es la longitud, b el ancho y t el espesor de la muestra. Para $a = b$, se obtiene la relación de la derecha en la ecuación anterior. A R_c se le conoce como resistencia de capa y es la resistencia de un cuadro de película, la cual es independiente del tamaño del cuadro y ésta se expresa en unidades de Ohm/cuadro. El método más utilizado para medir R_c y ρ es el de cuatro puntas, en el cual se colocan cuatro contactos sobre la muestra, en lugares alineados a distancias bien definidas. En este trabajo no se utilizó este método, sino que se utilizó una de sus variantes, el método de Van der Pauw.

2.4.1. Método de van der Pauw

Este método se utiliza ampliamente para medir la resistividad de una muestra plana y homogénea; en la figura 2.4 se muestra un esquema del método. Las mediciones se llevan a cabo haciendo fluir una corriente entre dos contactos y midiendo la diferencia de voltaje entre los otros dos, entonces, por la ley de Ohm, la resistencia $R_{ab,cd}$ se define como:

$$R_{ab,cd} = \frac{V_{cd}}{I_{ab}} \quad (2.15)$$

Donde I_{ab} es la corriente que fluye del contacto a al b y V_{cd} es la diferencia de voltaje entre los contactos c y d . Análogamente, la resistencia $R_{bc,da}$ se define como el voltaje entre los contactos d y a dividido entre la corriente que fluye entre los contactos b y c . La resistividad en corriente directa (ρ_{DC}) de una película se determina de la siguiente forma [212, 213]:

$$\rho_{DC} = \frac{\pi t}{\ln 2} \times \frac{(R_{ab,cd} + R_{bc,da})}{2} \times F \quad (2.16)$$

donde t es el espesor de la película y F es un factor de corrección, el cual hace que la anterior ecuación sea válida para una muestra con geometría arbitraria, cuando $R_{ab,cd}$ y $R_{bc,da}$ no tienen los mismos valores. La función F es una función de $x = R_{ab,cd} / R_{bc,da}$, que satisface la siguiente ecuación [212, 213]:

$$\frac{1}{2} e^{\ln 2 / F} = \cosh \left[\frac{x - 1 \ln 2}{x + 1 F} \right] \quad (2.17)$$

Esta ecuación se resuelve numéricamente por aproximaciones sucesivas de F . Sin embargo, para muestras con forma circular o cuadrada con los contactos colocados en forma simétrica, en la mayoría de los casos F y x son iguales a uno. Para estos casos, la resistividad se calcula como:

$$\rho_{DC} = \frac{\pi t}{\ln 2} \times R_{ab,cd} = 4.532 \cdot t \cdot R_{ab,cd} \quad (2.18)$$

Cuando la resistividad se mide en un campo magnético \vec{B} el cual es normal a la muestra, la diferencia en la resistencia es [212, 213]:

$$\Delta R_{ab,cd} = \frac{V_{bd,SCM} - V_{bd,CCM}}{I_{ac}} \quad (2.19)$$

donde SCM y CCM indican que las mediciones se realizaron en presencia y en ausencia del campo magnético, respectivamente. Entonces el coeficiente de Hall se obtiene mediante la siguiente relación [212]:

$$R_H = \frac{t}{B} \Delta R_{ac,bd} \quad (2.20)$$

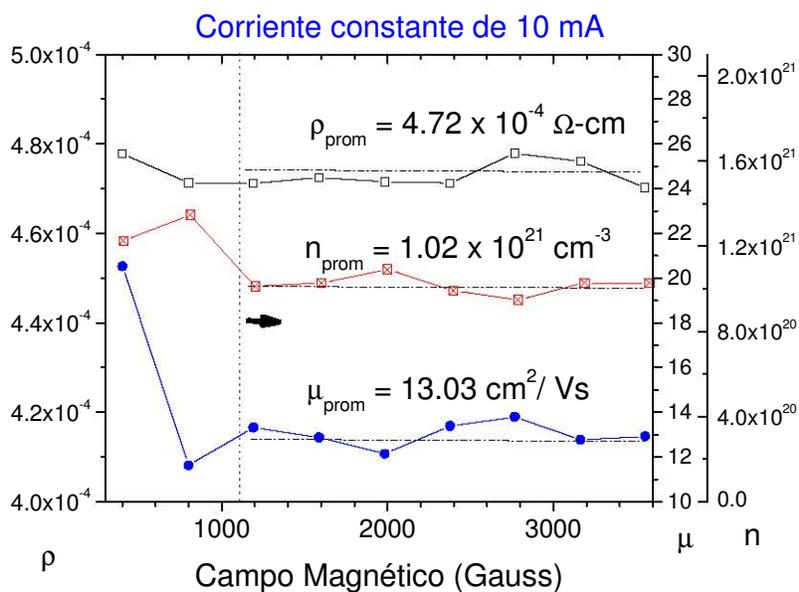
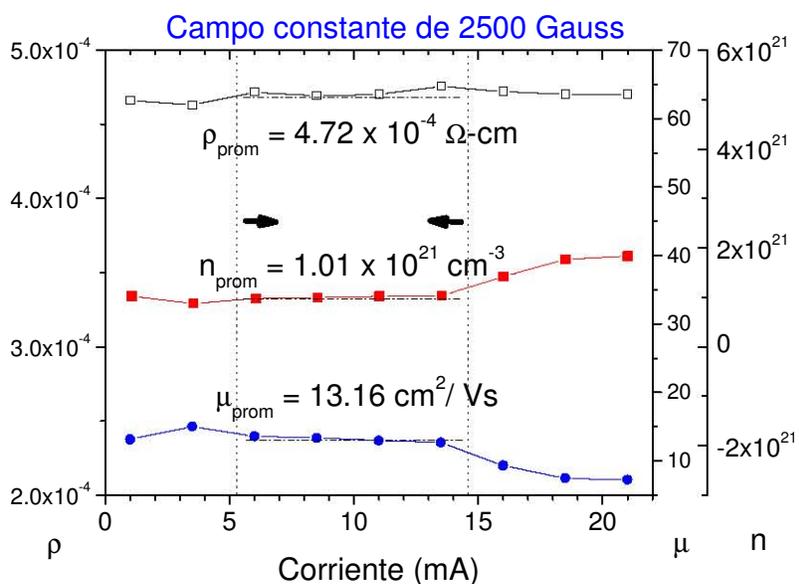


Figura 2.5. Mediciones de los parámetros eléctricos, resistividad (ρ) en $\Omega\text{-cm}$, movilidad de acarreadores (μ) en cm^2/Vs y concentración de electrones (n_e) en cm^{-3} , en función de distintas variables experimentales (a) corriente, (b) campo magnético para películas de FTO preparadas por rocío pirolítico. Las líneas punteadas, indican los intervalos de mayor precisión en la determinación de tales parámetros.

Debido a que el voltaje de Hall es muy pequeño, es necesario eliminar los efectos de deriva y compensación para obtener valores exactos. Primero, se realizan las mediciones invirtiendo la corriente e intercambiando los contactos de corriente y voltaje. Para determinar R_H , se deben de

realizar las mediciones de $\Delta R_{ac,bd}$, $\Delta R_{ca,bd}$, $\Delta R_{db,ac}$ y $\Delta R_{bd,ac}$ invirtiendo el campo magnético a intervalos de tiempo fijos. Posteriormente se promedian todos los valores obtenidos. Se ha encontrado que el error estadístico se encuentra entre 0.5 y 1 %. Por definición, la densidad de electrones se calcula como [13, 212, 213]:

$$n_e = \frac{r}{qR_H} \quad (2.21)$$

donde q es la carga del electrón y r es el factor de dispersión de Hall. r depende del mecanismo de dispersión, de la temperatura y de la estadística de los electrones libres. En general, el valor de r no se desvía mucho de la unidad. Para la estadística de electrones degenerados r se aproxima a la unidad independientemente del mecanismo de dispersión [13, 21]. Por ejemplo, para calcular n_e , r es igual a la unidad en semiconductores alta y moderadamente degenerados tales como el In_2O_3 y SnO_2 . En estos casos, la movilidad μ se calcula como [13, 14]:

$$\mu = \frac{1}{qn_e\rho_{DC}} = \frac{R_H}{r\rho_{DC}} \quad (2.22)$$

Esta movilidad se le llama movilidad de deriva, la cual es distinta de la movilidad de Hall que está definida por [21]:

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho_{DC}} \quad (2.23)$$

Como se asume que $r = 1$, la diferencia entre la movilidad de deriva y de Hall es despreciable.

En la práctica, la medición de ρ se debe realizar en muestras pequeñas (de aproximadamente $3 \times 3 \text{ mm}^2$), debido a que en la técnica de van der Pauw, se deduce a partir de la condición en la que las puntas de medición se deben encontrar muy cerca de los bordes de la muestra [212, 213], si se intenta medir sobre muestras más grandes, con las puntas muy lejanas de los bordes, se obtiene mucha incertidumbre en la determinación del valor de ρ . Además, para obtener un valor más adecuado de ρ , éste se debe de determinar a distintas corrientes (ver figura 2.5a). El valor de n_e no sólo depende de la corriente inducida entre dos puntas, sino también del valor del campo magnético inducido (ver figura 2.5b); por lo tanto, se deben de elegir los valores adecuados de corriente y campo magnético para la determinación de ρ , μ y n_e . En el caso de la figura 2.5, los valores adecuados de corriente se encuentran entre 5 y 15 mA, y los de campo magnético de 1000 y 3500 Gauss. Cabe mencionar, que los valores de corriente dependen fuertemente de la conductividad de la muestra, y se debe de elegir de una forma muy adecuada el intervalo de corrientes que se van a utilizar en la medición de las propiedades eléctricas.

2.5. Equipo utilizado para la caracterización de las películas delgadas

Por último, en este capítulo, se presenta una lista del equipo utilizado en la caracterización de las películas delgadas preparadas a lo largo de este trabajo, además, de su ubicación y características.

Técnica	Compañía / Modelo	Ubicación	Características
Difracción de RX	Bruker AXSD8 Advance	Instituto de Física (IF)-UNAM	Geometría θ - θ de Bragg-Brentano con radiación Cu K_{α} de 1.54 Å
Microscopía electrónica de transmisión	JEOL 100CX	IF-UNAM	Voltaje de aceleración 100 kV
Microscopía electrónica de alta resolución	JEOL 2010F	IF-UNAM	Voltaje de aceleración 200 kV, Emisión de campo, alta resolución
Espectroscopia fotoelectrónica de RX	VG Microtech MultiLab ESCA 2000 con un analizador CLAM4 MCD	Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)-UNAM	La fuente de RX Al K_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV) colocada a 55.1° con respecto a la superficie operada a 15 kV y 20 mA.
Espectroscopia de RX dispersados	Noran Voyager EDS 3050	IF-UNAM	Montado en un microscopio JEOL LV-5600
Reacción nuclear resonante	Protones con energías de 300 a 700 keV producidos en un acelerador Van der Graaff	IF-UNAM	La radiación γ producida en la reacción se detecta con un dispositivo de NaI (Tl)
Microscopía electrónica de barrido	JEOL LV-5600 y JEOL 5400	IF-UNAM	Se utilizaron voltajes de aceleración de 20 keV o menores
Microscopía de fuerza atómica	JEOL JSPM-4210	IF-UNAM	Utilizado en el modo de contacto intermitente a temperatura ambiente y atmósfera abierta, con puntas de Si con constantes de resorte de 40 N/m
Espectroscopia UV-visible	Agilent 8453	IF-UNAM	Lámparas de tungsteno para los intervalos del visible e IR cercano y de halógeno para el UV, resolución de 1 nm
Perfilómetros	Sloan Dektak IIA Alpha Step 200	IIM-UNAM, Departamento de Electrónica-CINVESTAV	Con resolución de 40 nm
Método de van der Pauw	MMR Technologies	IF-UNAM	Cuatro puntas de oro de 0.5mm de diámetro en configuración cuadrada

CAPÍTULO 3. LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO EN LA PREPARACIÓN DE ÓXIDOS CONDUCTORES BASADOS EN ÓXIDOS DE INDIO Y ESTAÑO

La descomposición de una sustancia por la acción de temperatura, se denomina pirólisis (del griego: *pyr*, fuego, y *lysis*, descomposición). El proceso de pirólisis a veces se conoce como termólisis. En el proceso de reacción, se descomponen y volatilizan los compuestos sólidos o líquidos mediante calor. Como ya se explicó en el capítulo 1, la técnica de rocío pirolítico (TRP) consiste en rociar una solución sobre un sustrato a alta temperatura. En este capítulo se exponen las principales características teóricas y experimentales de la TRP aplicada al depósito de películas delgadas de los óxidos conductores transparentes más estudiados, el óxido de estaño y el óxido de indio.

3.1. Equipos de rocío

No es una exageración decir que existe la misma cantidad de equipos con distinta configuración empleados en el depósito de películas por rocío pirolítico que laboratorios dedicados a la investigación y/o fabricación de películas delgadas por esta técnica. A pesar del gran número de tipos de equipos, éstos mantienen algunas características comunes, tales como la forma de producir el rocío, la geometría de las boquillas de atomización, el arreglo boquilla-sustrato, etc. Cabe mencionar, que para mejorar la uniformidad de las películas, se han diseñado equipos de rocío pirolítico controlados electrónicamente; en éstos se imprime un movimiento al sustrato o a la boquilla rociadora [148-149, 214]. En la mayoría de los trabajos reportados en la literatura acerca de la preparación de películas delgadas, se menciona que la TRP es una técnica muy sencilla, lo cual no es cierto, debido a que en esta técnica existen muchos parámetros experimentales que se relacionan entre sí de una manera complicada y no siempre fácil de controlar. Para obtener una película con características apropiadas por la TRP, se deben de encontrar, por ejemplo, una temperatura de sustrato óptima, pero ésta depende de la distancia boquilla-sustrato, de la presión del gas acarreador, del flujo de solución, etc. Por ello, es demasiado complicado obtener las condiciones óptimas de depósito. A lo largo de este capítulo, se estudiarán los efectos de los distintos parámetros involucrados en esta técnica.

3.1.1. Producción del rocío

Uno de los parámetros más críticos en la TRP es la forma de producir las gotas de un tamaño adecuado y fácil de controlar. Entre las distintas técnicas de producción del rocío (atomización) se encuentran la atomización ultrasónica y la neumática. En ésta última se hace pasar aire comprimido o algún gas reactivo o inerte (según el material que se desea obtener), a través de una boquilla atomizadora que puede ser de vidrio o metal, formándose pequeñas gotas de alrededor de 10 - 30

μm [2, 79]. Sin embargo, en diversos trabajos encontrados en la literatura se ha adoptado el sistema de atomización ultrasónica [2, 79, 94, 148-149, 215-220]. En la atomización ultrasónica, se forma un aerosol por medio de ondas ultrasónicas formadas por la vibración de un transductor piezoeléctrico que se inciden en la interfase líquido/gas, provocando la formación de pequeñas gotas de $\sim 1\text{-}15 \mu\text{m}$ [79] que son llevadas por una corriente de gas hacia el sustrato; el tamaño de las gotas depende de la frecuencia de vibración del piezoeléctrico [79]. Además, existen algunas mejoras en el proceso de rocío, tales como la aplicación de una descarga eléctrica entre el aspersor y el sustrato, lo cual hace que se obtengan rendimientos altos en el proceso de depósito [217-219]. Por razones prácticas y técnicas, que posteriormente se detallarán, en este trabajo sólo se utilizó la atomización neumática.

3.1.2. Temperatura del sustrato

Otro de los parámetros de mayor importancia y de difícil control, es la temperatura del sustrato (T_s). Durante el desarrollo de este trabajo se encontró que cuando se incide el rocío sobre el sustrato, la temperatura decae rápidamente de una forma exponencial (ver figura 3.1a); por ello se diseñó una forma de mantener la temperatura de sustrato a $T_s \pm x \text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 3, 10$), interrumpiendo el rocío a intervalos fijos de tiempo, es decir, por pulsos de rocío (ver figura 3.1b). La forma de producir los pulsos, se llevó a cabo de dos formas, cerrando manual y automáticamente (por medio de un microprocesador) las válvulas del gas acarreador y de la solución.

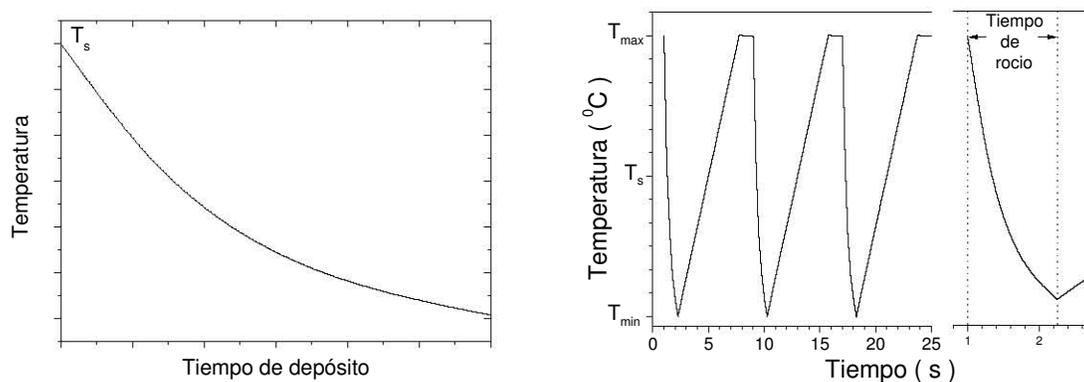


Figura 3.1. (a) Cambio de la temperatura del sustrato en función del tiempo de depósito. (b) Forma en que se mantiene la temperatura del sustrato en función del tiempo de depósito; se observa el decaimiento de la temperatura durante el tiempo que incide el rocío sobre el sustrato y durante la pausa, existe un incremento lineal de la temperatura.

3.1.3. Disolventes

El tipo de disolvente se selecciona de acuerdo al compuesto que se requiere disolver, en concentraciones mayores a 0.01 mg/L , debido a que si se utilizan soluciones más diluidas, la velocidad de crecimiento de la película delgada es demasiado lenta. Para el depósito de OCTs, tales como el In_2O_3 y el SnO_2 , se utilizan distintos tipos de alcoholes, debido a la baja viscosidad y a la tensión superficial que presentan; esto facilita la formación de gotas pequeñas (formación de rocío).

3.2. Formación de películas delgadas por el método de rocío pirolítico

3.2.1. Aspectos físicos

Entre los aspectos físicos se encuentran las fuerzas que determinan la trayectoria de las gotas, la transferencia de calor y la evaporación de las gotas. La fuerza total que actúa sobre una gota es la suma de las fuerzas gravitacional más la generada por el gas acarreador (F_{gg}), la termoforética (F_t) y la fuerza de fricción o de Stokes (F_s) [219]:

$$F = F_{gg} + F_t + F_s \quad (3.1)$$

La fuerza de gravedad $-mg$ que actúa sobre las gotas es muy pequeña comparada con la debida a los efectos del gas acarreador, esta última depende fuertemente de la presión del gas [221]. La fuerza termoforética se puede entender si se imagina una pared situada en un gradiente térmico. Las moléculas de gas del lado más caliente de la pared rebotan con una energía cinética más alta que las del lado más frío. Esto tendrá el efecto de empujar la pared (la gota) hacia la parte más fría y así alejarla de la superficie del sustrato. En la técnica de rocío pirolítico debe de existir un flujo turbulento para que exista una atomización eficiente, frecuentemente el flujo másico de aire debe ser mucho mayor que el flujo másico de líquido [221]. En el cono creado por la boquilla rociadora durante la formación del rocío existen distintas zonas con gotas que tienen diferentes velocidades; para uniformizar la velocidad de las gotas, frecuentemente se utilizan campos eléctricos altos (~ 5 kV/cm) [221], lo cual mejora el rendimiento del proceso y las propiedades de las películas [217-219, 221].

3.2.2. Aspectos químicos

El proceso de rocío pirolítico se basa en la descomposición térmica y en la reacción del compuesto que se encuentra solubilizado, el cual se rocía sobre un sustrato a alta temperatura. El proceso depende de la temperatura; generalmente a bajas temperaturas se asume que la gota golpea el sustrato formándose un disco sobre su superficie, precipitándose la sal metálica, la cual por acción de la temperatura posteriormente se oxida (crecimiento por discos); este tipo de crecimiento fue observado en este trabajo por microscopia de barrido, un ejemplo se muestra en la figura 3.2, en la cual se observa el crecimiento por discos (gotas aplastadas) con radio de 10-30 μm . Según algunos autores [79, 216, 218], el proceso ideal de crecimiento de películas delgadas por la TRP, se lleva a cabo cuando existe una temperatura y un tamaño de gota óptimos, tal que se lleven a cabo los siguientes procesos:

1. La gota que contiene el metal del que va a estar constituida la película se aproxima al sustrato a alta temperatura.

2. Cuando la gota alcanza el sustrato, ésta no se aplasta sobre el sustrato, sino que se mantiene cerca de la superficie del sustrato por la acción del vapor que se forma cuando el disolvente se evapora.

3. Cuando el disolvente es completamente vaporizado cerca de la superficie del sustrato, la partícula alcanza la superficie de éste, igualando su temperatura a la del sustrato, para que posteriormente se formen vapores del compuesto de partida.

4. Las partículas vaporizadas inciden sobre el sustrato, adsorbiéndose a éste y por medio de mecanismos de nucleación, forman una película delgada.

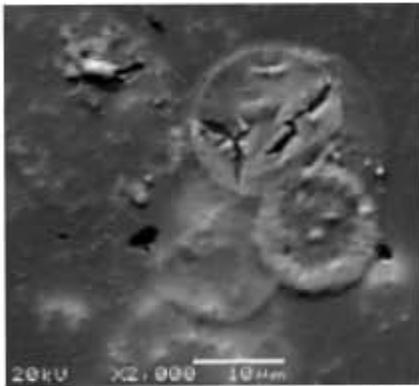


Figura 3.2. Imagen obtenida en un SEM con electrones retrodispersados, en la que se muestra el tamaño de las gotas que inciden sobre el sustrato, debido a la baja temperatura.

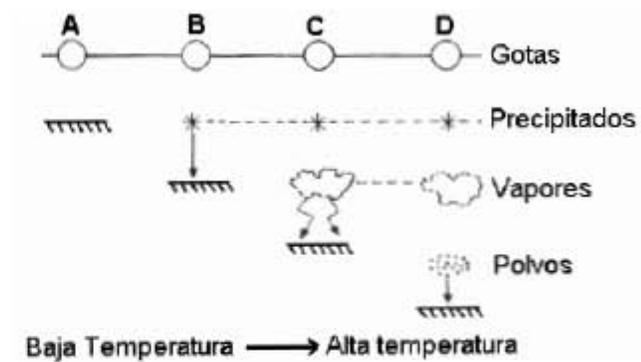


Figura 3.3. Procesos de depósito dependientes de la temperatura y del tamaño de las gotas que se llevan a cabo en el depósito de películas por el método de rocío pirolítico, figura adaptada de las referencias [79, 216, 218].

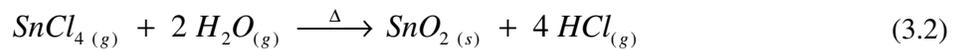
Este proceso es la forma de crecimiento de películas delgadas por el método de vapores químicos (CVD), en el cual inciden partículas (átomos o cúmulos de átomos) sobre la superficie del sustrato (forma de crecimiento de una película delgada); en cambio en el crecimiento por discos, inciden gotas de tamaño micrométrico sobre el sustrato, el cual no es un proceso de crecimiento de películas delgadas. Por ello, según la definición dada por el Dr. Chopra [39], el método de rocío pirolítico se encuentra en la frontera entre un método de crecimiento de películas delgadas y gruesas.

Cuando la TRP se lleva a cabo en aire, el método se limita al depósito de películas de óxidos o compuestos más estables que los óxidos. El proceso se puede o no considerar como depósito CVD, dependiendo de dos factores. (1) De tipo químico. Sólo los compuestos que se vaporizan sin descomposición pueden seguir un proceso CVD. Entre los compuestos más utilizados se encuentran los cloruros y algunos quelatos. (2) De tipo físico. El factor físico más importante es la temperatura del ambiente, la cual relaciona la temperatura del sustrato y la del gas. El proceso se clasifica en función de la temperatura, (esquema de la figura 3.3). El proceso ideal CVD se puede desviar de dos formas:

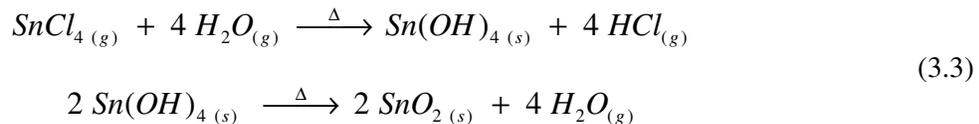
1. Si el tamaño de la gota es muy grande o la temperatura del sustrato es muy baja, la gota se aplasta cuando incide sobre el sustrato, lo cual disminuye localmente la temperatura del sustrato, lográndose la formación de una película no homogénea y de baja calidad óptica (proceso A de la figura 3.3). En el proceso B, incide un precipitado del compuesto de partida el cual reacciona pirolíticamente, dando lugar al crecimiento por discos.

2. En cambio, cuando el tamaño de la gota es muy pequeño o la temperatura del sustrato es muy alta, la reacción pirolítica toma lugar antes de que la partícula llegue al sustrato, lo cual da lugar a la formación de polvos sobre la superficie del sustrato (proceso D de figura 3.3).

En un proceso CVD los componentes que dan lugar al compuesto deseado, primero se vaporizan y posteriormente reaccionan sobre la superficie del sustrato. Por ejemplo, para la formación de una película de óxido de estaño, se lleva a cabo la reacción entre el tetracloruro de estaño y agua:



Esta reacción ocurre rápidamente a temperaturas superiores a 250 °C [219], el óxido de estaño crece a partir de los puntos de nucleación que se encuentran sobre la superficie del sustrato. Como se mencionó anteriormente, en los procesos CVD se pueden utilizar algunos quelatos, estos compuestos forman óxidos metálicos vía la formación de hidróxidos [2, 39, 219]. Aunque también se ha demostrado que la formación de los óxidos metálicos se lleva vía la formación de hidróxidos cuando se emplean las sales metálicas halogenadas [222]. Para la formación de óxidos por esta vía, se ha propuesto la siguiente serie de reacciones [223]:



3.3. Películas de óxido de indio y sus dopajes

El óxido de indio presenta una estructura cúbica del tipo bixbyita del Mn_2O_3 (I), también conocida como tipo-C de los óxidos de tierras raras; presenta un parámetro de red $a = 10.117 \text{ \AA}$ [44] con un densidad de 7.12 g/cm^3 , un grupo espacial $Ia\bar{3}$ y la celda unitaria está constituida de 80 átomos, es decir, de 16 unidades fórmula de In_2O_3 , la celda se presenta en la figura 3.4. El número de coordinación es de 6 para el In y 4 para el O, el In se encuentra en dos sitios cristalográficos no equivalentes (ver figura 3.4); uno presenta una distancia In-O de 0.218 nm y el otro presenta distintas separaciones In-O, 0.213, 0.219 y 0.223 nm con un promedio de 0.218 nm. Además, el In_2O_3 puede presentar una estructura hexagonal (tipo corindón) que ocurre a altas presiones; este tipo de estructura se ha reportado pocas veces en películas delgadas [86] y algunas veces en nanopartículas de $In_2O_3:Sn$ e $In_2O_3:Fe$ [224, 225].

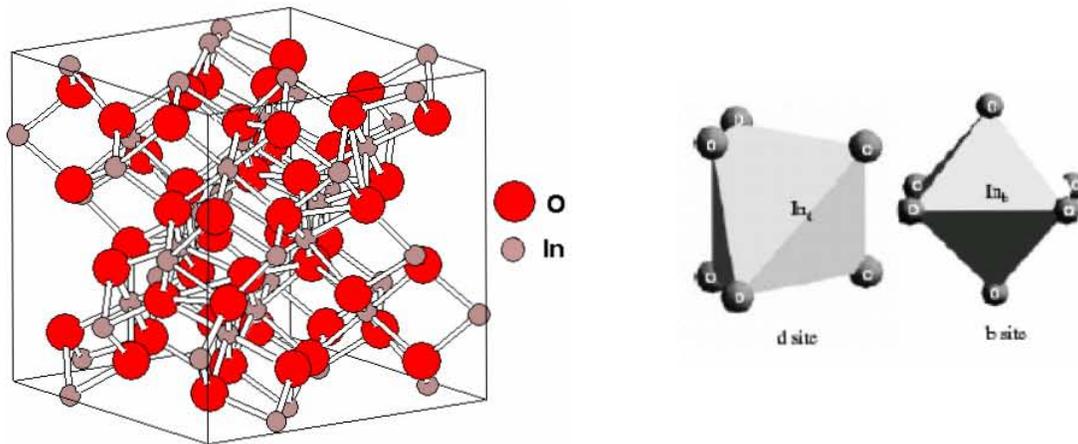


Figura 3.4. Estructura tipo bixbyita del In_2O_3 y sitios no equivalentes del In en la celda unitaria. Tomada y adaptada de las referencias [226, 227].

3.3.1. Detalles experimentales

Antes de comenzar a estudiar a las películas delgadas de los OCTs, se describirán algunas propiedades de los sustratos utilizados a lo largo de este trabajo. Antes de depositar los OCT, se limpiaron los sustratos de la siguiente forma: se lavan con agua destilada y detergente con agitación ultrasónica por 15 min, posteriormente se enjuagan 3 veces en agua destilada con agitación por 5 min, al final se enjuagan con etanol y agitación ultrasónica por 5 min y se remueve el disolvente por medio de una corriente de aire a 60 °C. Además, en el depósito de películas delgadas no sólo importa la estructura del sustrato, sino también la morfología de la superficie; por ello, se realizaron estudios por microscopía de fuerza atómica de los sustratos. A partir de micrográficas con un área de $5 \times 5 \mu\text{m}$, se encontró una rugosidad promedio (R_p) de 12.3 nm para vidrio, 5.28 nm para zafiro y de 12.1 nm para silicio, entonces, se concluye que la superficie de un sustrato de zafiro es más plana que las de silicio o vidrio. Por último, las propiedades ópticas de los sustratos son muy importantes para el depósito de OCTs; por ejemplo el silicio no es transparente en el visible, por lo cual no es posible realizar las mediciones de las propiedades ópticas por transmitancia. En el caso del zafiro y el vidrio, el primero es transparente en el visible, en el UV y parte del infrarrojo, por lo cual es posible determinar por transmitancia la energía de banda prohibida (en el UV) y el borde del plasma, (ver espectro en la figura 3.5). En el caso del vidrio no es posible obtener la banda prohibida por transmitancia, porque este no es transparente en el UV, debido a la absorción fundamental a energías mayores de 3.3 eV ($\lambda < 350 \text{ nm}$). Sin embargo, algunos autores han reportado valores erróneos de la energía de banda prohibida, debido a que se han realizado las mediciones por transmitancia, utilizando vidrio o algunos plásticos (tales como polietileno tereftalato) como sustratos [228].

El depósito de las películas delgadas de In_2O_3 , se realizó utilizando como material de partida el InCl_3 (99.9 %) de Aldrich, disuelto en etanol con 2.5 % en peso de HCl (utilizado para estabilizar a la solución). Se usaron distintas concentraciones en las soluciones de partida: 0.01, 0.05 y 0.1 M. Como sustrato se usó vidrio, zafiro o silicio, los cuales se colocan sobre una placa de aluminio. El

sistema de rocío pirolítico se encuentra esquematizado en la figura 1.17, utilizando una boquilla rociadora de acero inoxidable. Se controló la temperatura con un microprocesador marca Watlow, que mantiene la temperatura del sustrato (T_s) de la forma mostrada en la figura 3.2b. En esta fase del proyecto se utilizaron distintas presiones de gas acarreador (aire filtrado proveniente de un compresor), distintas distancias entre la boquilla-sustrato y distintas temperaturas de sustrato. La caracterización de las películas se realizó con los equipos y técnicas presentadas en el capítulo 2.

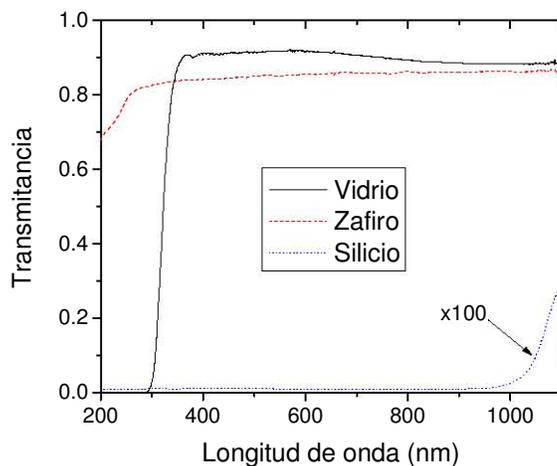


Figura 3.5. Espectros de transmitancia para los sustratos utilizados a lo largo de éste trabajo.

3.3.2. Propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas delgadas de In_2O_3

La formación de óxido de indio por pirólisis de InCl_3 , se explica mediante la siguiente reacción:



En esta sección se describirán los efectos de distintos parámetros sobre las propiedades físicas de las películas delgadas de óxido de indio; debido al bajo costo del vidrio, en la mayor parte de los experimentos presentados, éste se utilizó como sustrato, salvo en los experimentos donde se indique el tipo de sustrato utilizado.

3.3.2.1. Dependencia de la distancia boquilla-sustrato, de la presión del gas acarreador y de la concentración de la solución de partida

Estos tres parámetros tienen que ver con la transferencia de masa de la boquilla rociadora hacia el sustrato. Cuando se utiliza una presión constante, se pueden observar los efectos de la distancia boquilla-sustrato; por ejemplo cuando la distancia es muy corta, la velocidad con que inciden las gotas del rocío es muy alta, por lo cual, éstas escapan (rebotarán) más fácilmente del sustrato, por lo cual la película será muy delgada. En cambio cuando la distancia es muy grande, se formará un cono de rocío más amplio, lo cual provocará que lleguen menos gotas hacia el sustrato; es decir, se desperdicia gran cantidad de la solución de partida. Como es de esperarse, existe una distancia a la

cual se evitan estos dos factores, para el tipo de boquilla utilizado, se encontró una distancia óptima de 30 cm (ver figura 3.6a). Si se mantienen constantes los valores de T_s y de distancia boquilla-sustrato, se pueden estudiar los efectos de la presión del gas acarreador; a presiones grandes se obtendrá una gran velocidad en las gotas y la obtención de un cono de rocío amplio, lo cual provoca que las gotas reboten en la superficie del sustrato y una baja transferencia de masa; por ello se prefieren bajas presiones. Sin embargo, se encontró, que existe un límite a bajas presiones a la cual ya no es posible la formación de rocío, en este caso fue de 5 psi, por lo cual este es límite en que se utilizó en los experimentos (ver figura 3.6b).

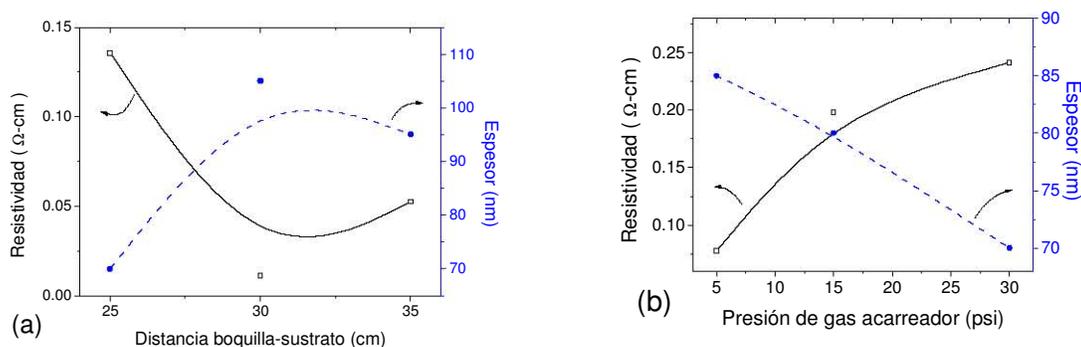


Figura 3.6. (a) Efectos de la distancia boquilla-sustrato sobre la resistividad y espesor en películas de In_2O_3 , a una T_s de 450°C y una presión de 5 psi. (b) Efectos de la presión del gas acarreador sobre la resistividad y espesor en películas de In_2O_3 a una T_s de 400°C y una distancia de 30 cm.

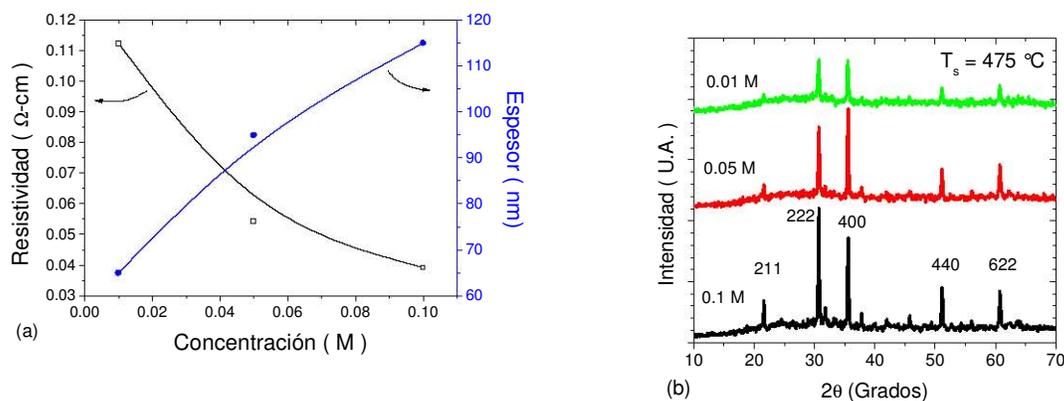


Figura 3.7. Efectos de la concentración en la solución de partida sobre (a) resistividad y espesor en películas de In_2O_3 , (b) patrón de difracción de RX. Para la obtención de estas características se utilizó una T_s de 475°C , una presión de 5 psi y una distancia de 30 cm.

La concentración de la solución tiene un gran influencia sobre la transferencia de masa hacia el sustrato, por lo cual se espera que a mayores concentraciones se obtengan velocidades de crecimiento mayores que a bajas concentraciones; sin embargo, en este trabajo se desean usar bajas concentraciones, por lo cual se realizaron experimentos con concentraciones menores que 0.1 M. Cuando se depositaron soluciones de baja concentración, se necesitaron largos tiempos de depósito y grandes volúmenes de solución, para lanzar la misma cantidad de átomos hacia el sustrato; en la

figura 3.7 se observa que lanzando la misma cantidad de átomos del compuesto metálico sobre el sustrato, se obtienen mayores rendimientos (es decir películas más gruesas) cuando se utiliza una solución más concentrada.

De los resultados presentados en esta sección, es posible concluir que si se mantienen constantes los valores de distancia boquilla-sustrato (30 cm), presión del gas acarreador (5 psi) y concentración de la solución de partida (0.1 M), es posible estudiar el efecto de otros parámetros que tendrán fuertes consecuencias sobre las propiedades de los OCTs.

3.3.2.2. Dependencia de la temperatura de sustrato

Como es de esperarse, la formación de óxido de indio depende fuertemente de la temperatura - reacción (3.4)-. En todos los depósitos que se estudian en esta sección, se utilizaron 20 mL de solución 0.1 M de InCl_3 ; de la figura 3.8 parte (a), se puede concluir que: el espesor aumenta conforme se incrementa la temperatura, es decir, las películas crecen más rápido cuando se utilizan altas temperaturas, llegando a un límite entre 480 y 500 °C. El cambio en las velocidades de crecimiento se debe a la modificación en la cinética de crecimiento, en el proceso CVD (T_s óptima) las películas de In_2O_3 crecen más rápido que en el crecimiento gota a gota. Con respecto a la resistividad (fig. 3.8a), esta disminuye conforme aumenta la T_s debido a que se mejora la estructura cristalina y se eliminan ciertas impurezas; es decir, a bajas T_s , la temperatura no es lo suficientemente alta como para eliminar todos los subproductos y productos intermediarios de la reacción (3.4). Sin embargo, existe un límite en el cual aumenta la resistividad, este fenómeno se explicará posteriormente, con la ayuda de las mediciones realizadas por efecto Hall. Con respecto a la estructura cristalina, en todos los casos se encontró la estructura cúbica del In_2O_3 , la intensidad de las reflexiones aumenta conforme se incrementa la temperatura de depósito, debido a los efectos del espesor (ver figura 3.8b).

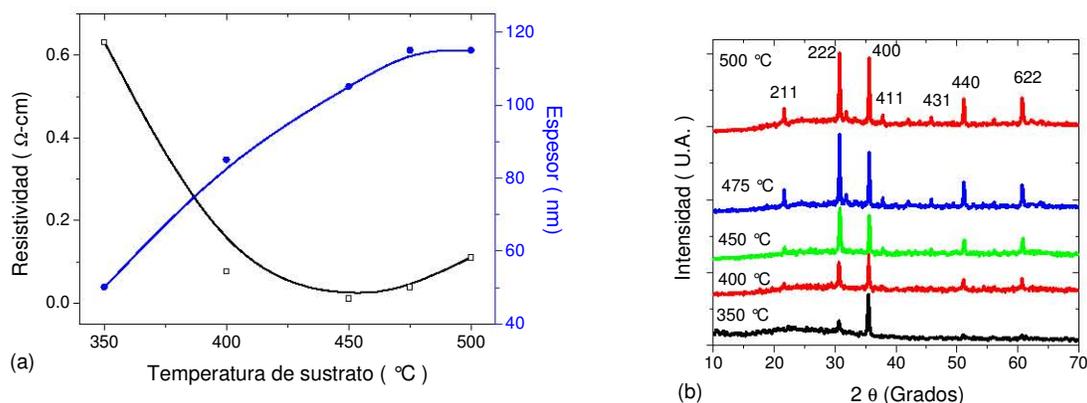
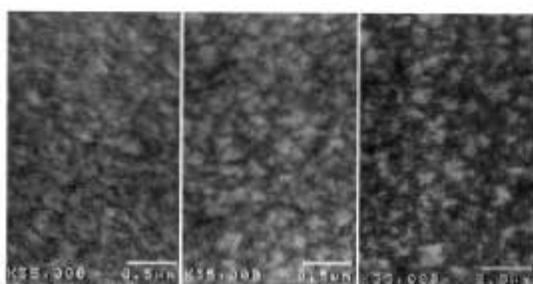


Figura 3.8. Efectos de la temperatura del sustrato sobre la resistividad eléctrica, el espesor y la estructura cristalina en películas delgadas de In_2O_3 .

En la figura 3.9, se muestran las micrográficas tomadas utilizando microscopía electrónica de barrido, en las cuales se observan las formas y tamaños de grano. A una T_s de 400 °C, se

encontraron partículas pequeñas (de ~40 nm) con una forma alargada; en cambio más altas temperaturas, existe una coalescencia de los granos alargados, formando granos más grandes (~40-80 nm), (ver figura 3.9 partes b y c).

Los espectros de transmitancia de las películas de In_2O_3 preparadas a distintas temperaturas se muestran en la figura 3.10. Además, se presenta una gráfica de la transmitancia promedio en el intervalo del visible (400-750 nm). A bajas temperaturas de sustrato se observa una baja transmitancia, la cual se debe al crecimiento por discos y a que la temperatura no es lo suficientemente alta como para eliminar todos los subproductos de la reacción; estos dos efectos provocan la creación de huecos sobre la superficie, los cuales absorben en la región de visible del espectro electromagnético. A temperaturas más altas, se observa que los espectros presentan una o dos ondulaciones debidas al efecto de interferencia óptica.



(a) (b) (c)

Figura 3.9. Micrográficas tomadas por SEM de películas de In_2O_3 preparadas a distintas T_s (a) 400, (b) 475 y (c) 500 °C.

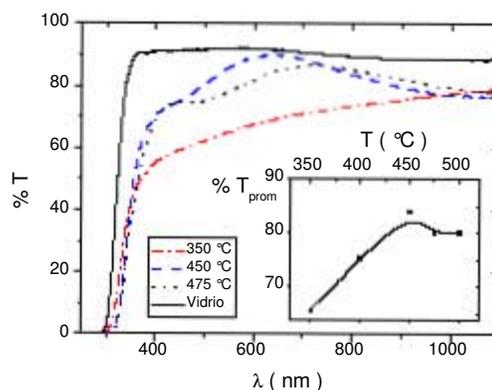


Figura 3.10. Espectros de transmitancia de películas de In_2O_3 preparadas sobre vidrio a distintas T_s . Se muestra el espectro del vidrio con propósitos comparativos.

Las determinaciones de la banda prohibida se realizaron de acuerdo a la técnica descrita en la sección 2.4.1. Mediante esta técnica, se obtienen las gráficas mostradas en la figura 3.11 para películas de In_2O_3 preparadas a distintas T_s ; estas gráficas sirven para elegir el tipo de transición óptica presente en el In_2O_3 . Recordando que se deben de obtener líneas rectas en las funciones $\alpha^n \propto (h\nu - E_g)$, donde $n = 1/2$ ó 2 para transiciones ópticas indirectas o directas, respectivamente. En las gráficas (c) de la fig. 3.11 se observa una tendencia lineal a energías mayores que 3.5 eV. En cambio en la gráfica (b) no es posible observar una tendencia lineal en ninguna parte de la curva; por lo cual se concluye que el tipo de transición dominante en películas de In_2O_3 es la transición óptica directa. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos por diferentes autores en películas y cristales de In_2O_3 [114, 229-231] y también por medio de cálculos teóricos se ha confirmado este tipo de transición [51-52, 227]. Se ha encontrado por métodos teóricos y experimentales [51-52, 226-227, 232] que la banda de conducción se forma a partir de los orbitales 5s del In y que la banda de valencia se forma con los orbitales 2p del oxígeno con una separación de

3.73 eV calculados por el método químico cuántico de amarre fuerte [227], en cambio los cálculos por funcionales de la densidad siempre subestiman el valor de la banda prohibida por más del 50% [51-52, 226]. A partir de la gráfica (c) se encontró una energía de banda prohibida de 3.7 eV, este valor no entra en conflicto con valores reportados para películas (3.55-3.75 eV) y cristales (3.7 eV) de In_2O_3 [114, 229-231].

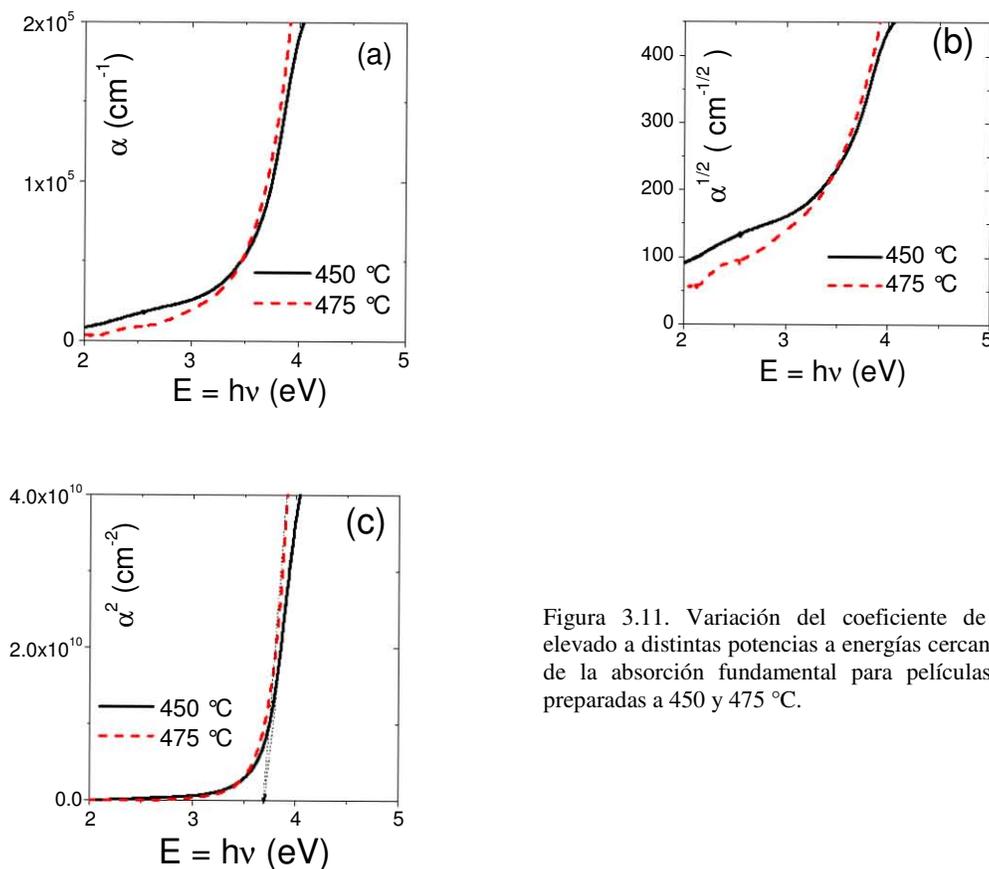


Figura 3.11. Variación del coeficiente de absorción elevado a distintas potencias a energías cercanas al borde de la absorción fundamental para películas de In_2O_3 preparadas a 450 y 475 °C.

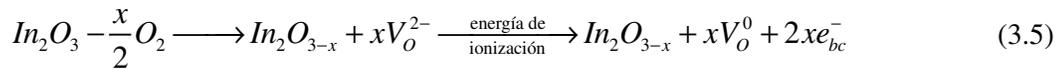
3.3.2.3. Dependencia del sustrato

Las diferencias en la estructura cristalina y en la topografía de la superficie tendrán una gran influencia sobre las propiedades de las películas de In_2O_3 preparadas por rocío pirolítico. En esta sección se presentan los efectos del sustrato sobre la estructura y las propiedades eléctricas de películas delgadas de In_2O_3 . En la figura 3.12 se presentan los patrones de XRD de películas de In_2O_3 preparadas a 350 y 500 °C sobre zafiro, vidrio o silicio en comparación con el patrón de XRD de polvos de In_2O_3 ; se observa que a ambas temperaturas, el sustrato tiene gran influencia sobre la textura de las películas. En In_2O_3 sobre zafiro se observa que a bajas temperaturas se obtiene un crecimiento preferencial en los planos (600) y (622) paralelos al sustrato; mientras que a altas temperaturas el patrón presenta una alta intensidad en el plano (222) al igual que en los polvos; esto se debe a que a altas temperaturas existe una mayor movilidad horizontal de los ad-átomos, lo cual

permite que los granos crezcan con distintas orientaciones. En el caso del vidrio sucede un fenómeno muy parecido, encontrándose a bajas T_s una orientación preferencial en (400) y a altas temperaturas un crecimiento desordenado con una alta intensidad en la reflexión (400).

En el caso del In_2O_3 sobre silicio a baja temperatura sólo se encuentra una reflexión de baja intensidad correspondiente al plano (222) –el más intenso en el patrón de polvos-. Como las películas tienen el mismo espesor, las intensidades de los reflexiones deberían de ser parecidas en los patrones de In_2O_3 sobre los distintos sustratos; como esto no sucede, entonces sobre silicio el In_2O_3 crece de una manera amorfa a bajas temperaturas; esto puede deberse a la alta rugosidad de los sustratos que se determinó por microscopia de fuerza atómica y a que la estructura cristalina del Si (estructura cúbica con parámetro de red $a = 5.341 \text{ \AA}$ [233] es muy corta comparada con la del In_2O_3 , $a = 10.117 \text{ \AA}$), la cual no permite el fácil crecimiento de una película policristalina de In_2O_3 . A altas temperaturas, sobre silicio crece una película policristalina con un patrón de difracción muy parecido al encontrado en polvos de In_2O_3 (película no texturizada).

Las propiedades eléctricas determinadas en las películas de In_2O_3 sobre los distintos sustratos se presentan en función de la temperatura en la figura 3.13. En la fig. 3.13a se observa que a todas las temperaturas de depósito se obtienen menores resistividades en zafiro, posteriormente sobre silicio y las más altas sobre vidrio. En general, se observa la misma tendencia en las curvas, un decremento en la resistividad con el aumento en la temperatura y un posterior incremento de ρ a temperaturas altas. Para zafiro y vidrio se obtiene un mínimo en ρ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\rho = 1.5 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{-cm}$ y $\rho = 3.5 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{-cm}$ respectivamente); este valor es cercano al reportado en películas de In_2O_3 preparadas por la misma técnica ($\rho = 1.3 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{-cm}$) [83]. La presencia de bajas resistividades indica que el óxido de indio no está depositado en forma estequiométrica, sino que presenta un exceso de In (deficiencia de O) [47-48, 83]; es decir, se forma el $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ en lugar del In_2O_3 , por la falta de incorporación de oxígeno a la película. Sin embargo, por difracción de RX, se encontró que la fase predominante es In_2O_3 . La formación de electrones libres se puede explicar por medio de la siguiente reacción:



Donde la formación de $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ se puede lograr reduciendo parcialmente el In_2O_3 en una atmósfera de H_2 [64] o por la pirólisis de InCl_3 en aire como es nuestro caso; V_{O}^{2-} y V_{O}^0 son las vacancias de oxígeno cargadas y neutras respectivamente, y e_{bc}^- son los electrones libres que se encuentran en la banda de conducción y que surgen debido a la ionización de las vacancias de oxígeno. Se ha encontrado que los niveles donadores introducidos por los defectos estequiométricos están entre 0.008 y 0.03 eV, dependiendo de la concentración de vacancias [21]. Con el valor determinado en las mediciones de efecto Hall (n_e), se puede saber el valor aproximado de x , ya que por cada vacancia de oxígeno surgen 2 electrones en la banda de conducción. Realizando un cálculo, por ejemplo, para $n_e = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} = 1 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$, se tiene la mitad de impurezas, es decir,

$5 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$; entonces como la celda unitaria tiene un volumen de 1035.51 \AA^3 , entonces se tienen 0.0518 vacancias de O por celda unitaria, finalmente como se tienen 16 unidades fórmula en la celda unitaria, se encuentra que $x = 0.0518/16 = 0.0032$. Para concentraciones de electrones más altas, por ejemplo, para $n_e = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$, corresponde un valor de $x = 0.0162$. En ambos casos, el valor de x es muy bajo, es por ello que por XRD en este trabajo y en otras investigaciones reportadas [21, 119, 132], se obtiene sólo la fase de In_2O_3 y no la de otros subóxidos.

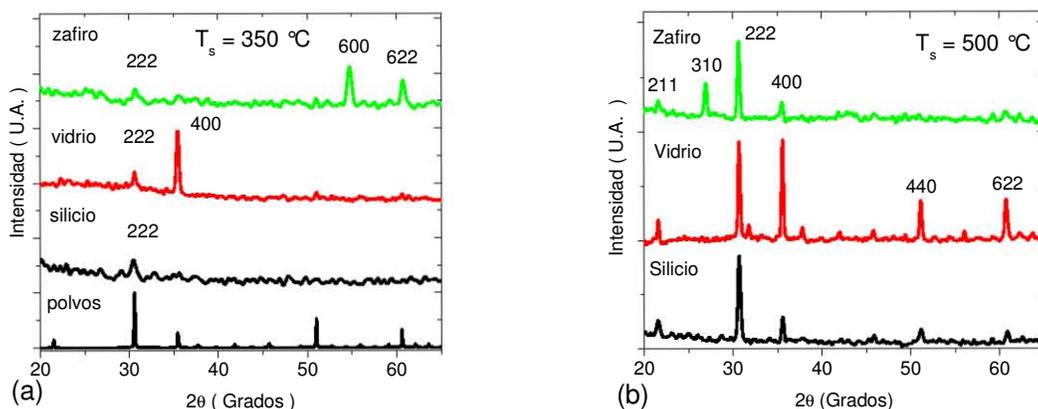


Figura 3.12. Efectos del sustrato sobre los espectros de XRD en películas delgadas de In_2O_3 preparadas a distintas temperaturas; con propósitos comparativos todas las películas presentadas en (a) tienen espesores de 50 nm y las presentadas en (b) de 115 nm.

En la fig. 3.13b se observa que a una temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, se obtienen bajos valores de μ , debido a la baja cristalización que presentan las películas, llevándose a cabo un proceso de conducción por saltos; además, a bajas temperaturas de depósito existe una gran incorporación de subproductos a la película, lo cual no permite que los acarreadores presenten mayores movibilidades. Para todos los sustratos, hasta temperaturas menores de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, existe un aumento de la movilidad debido a que las películas se vuelven cada vez más cristalinas a mayores temperaturas; por lo tanto existe un cambio en el mecanismo de conducción. De la figura 1.13, se observa que a concentraciones de acarreadores menores que $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, es posible describir las propiedades de las películas por medio del mecanismo de conducción por fronteras de grano. Por lo tanto, de acuerdo a la gráfica 3.13.c, sólo se usarán los efectos de las fronteras de grano para describir las propiedades eléctricas de las películas de In_2O_3 . En la fig. 3.13b, se observa que a temperaturas mayores de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ existe un decremento de la movilidad, debido a que a más altas temperaturas en atmósferas oxidantes, se facilita la formación de un óxido estequiométrico (más incorporación de oxígeno a la película), lo cual hace que existan menos electrones en la banda de conducción, ver ecuación (5). Además, diversos grupos han encontrado que existe la incorporación de oxígeno en las fronteras de grano, provocando que se atrapen acarreadores y exista una barrera en el grano que impide el paso de los portadores hacia el grano adyacente, disminuyendo así la movilidad [2, 33, 36, 39]. En la figura 3.15c se observa el cambio de la concentración de electrones (n_e) en función de la

temperatura de sustrato; para zafiro y vidrio se observa el mismo comportamiento; una disminución de n_e a partir de los 450 °C; este comportamiento se explica de la misma forma, debido a que los acarreadores se quedan atrapados en las fronteras de grano dada la incorporación de oxígeno en la película. Para el silicio se observa el mismo comportamiento, sólo que a temperaturas más bajas y con concentraciones de electrones más pequeñas, que se deben a la difusión de electrones de la película de In_2O_3 hacia el sustrato semiconductor [14], es decir la formación de una unión metal-semiconductor.

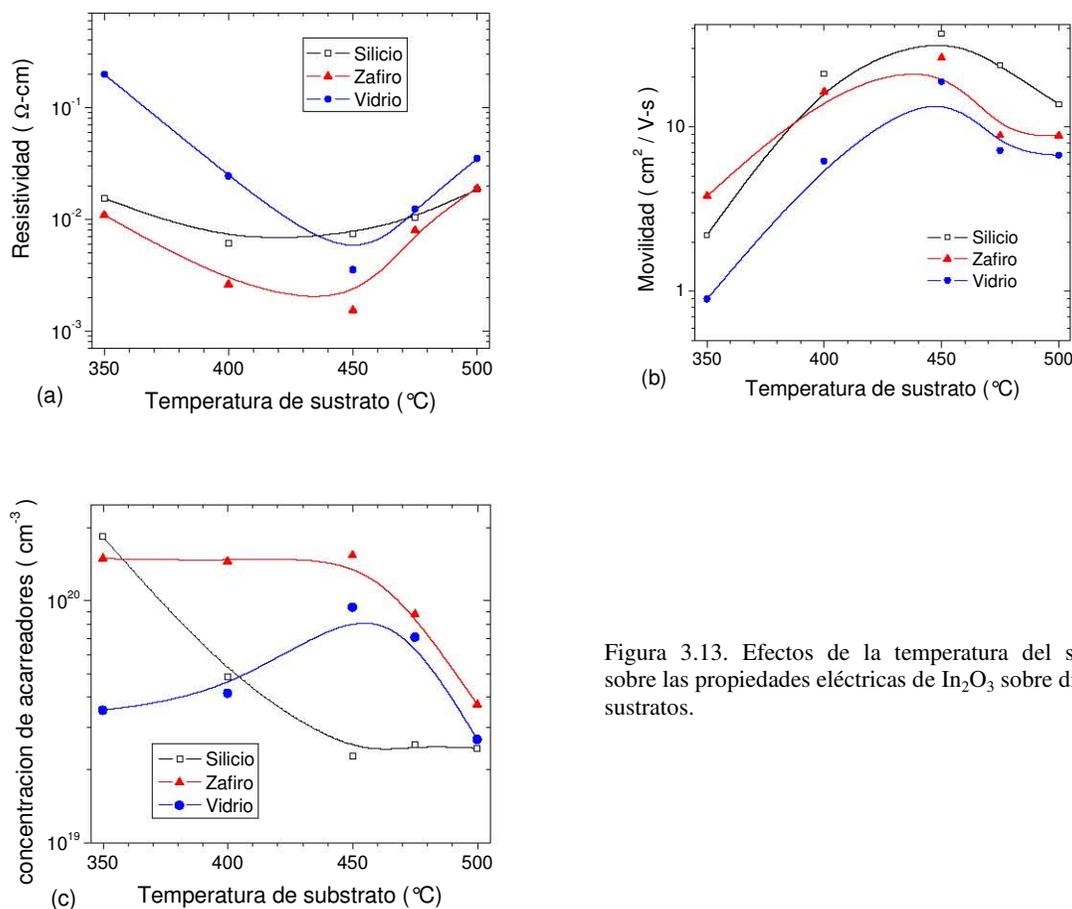


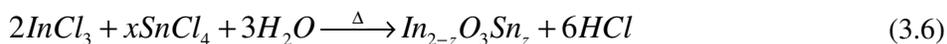
Figura 3.13. Efectos de la temperatura del sustrato sobre las propiedades eléctricas de In_2O_3 sobre distintos sustratos.

3.3.3. El dopaje con estaño

El óxido de indio dopado con estaño es el OCT más estudiado desde hace tres décadas [2, 15, 82] y actualmente siguen reportándose nuevos resultados de películas delgadas de ITO [234-236]; además, recientemente ha recibido atención por parte de la comunidad teórica [226-227]. Aunque el estaño no es el único impurificante activo, es el más utilizado industrialmente en la fabricación de distintos dispositivos optoelectrónicos. Entre los impurificantes que se han utilizado, se encuentran: el flúor [67, 237-238], molibdeno [17, 106], titanio [121], zirconio [68], erbio [119] y antimonio [239, 240].

3.3.3.1. Detalles experimentales

El depósito de las películas delgadas de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), se realizó utilizando como material de partida el InCl_3 (99.9 %) de Aldrich y el $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de Aldrich, disueltos por separado en etanol con 2.5 % en peso de HCl para estabilizar a las soluciones. Se utilizó sólo la concentración de $[\text{Sn}^{4+}] + [\text{In}^{3+}] = 0.1 \text{ M}$, con una relación molar de $[\text{Sn}]/[\text{In}] = 0.03$, que es en la que se ha encontrado el mínimo de resistividad en películas de ITO depositadas por este método [15, 78, 82, 84]. Como sustrato se usó vidrio, zafiro o silicio; los cuales se colocan de la misma forma y en el mismo equipo utilizado en el caso del depósito de In_2O_3 . Como en el caso del depósito de In_2O_3 , se utilizó una boquilla de acero inoxidable, una presión del aire de 5 psi, una distancia entre la boquilla-sustrato de 30 cm y distintas temperaturas de sustrato. La caracterización se realizó con los equipos y técnicas presentadas en el capítulo 2. La reacción de formación de ITO por pirólisis, es parecida a la formación de In_2O_3 , ésta se representa como:



Donde x y $z \ll 1$, por ello no se utilizan en el balanceo de la ecuación y $x \neq z$ ya que no todos los átomos de Sn que se encuentran en la solución se incorporan a la película [2, 15, 82], debido a que la cinética de formación de In_2O_3 es distinta a la de SnO_2 y depende fuertemente del sustrato utilizado [2]; sin embargo no se le ha dado una explicación satisfactoria a este comportamiento [2, 15, 82].

3.3.3.2. Propiedades estructurales

Por XRD (figura 3.14) y TEM (figura 3.15), se encontró que las películas delgadas de ITO son policristalinas y presentan la fase cúbica del In_2O_3 al igual que las películas de In_2O_3 descritas en la sección anterior. Como en el caso de In_2O_3 , la formación de ITO depende fuertemente de la temperatura -reacción (3.6)-. En todos los depósitos se utilizaron 20 mL de la solución antes mencionada. En la figura 3.14a, se observa que el espesor aumenta conforme se incrementa la temperatura; es decir, las películas crecen más rápido cuando se utilizan altas temperaturas, llegando a un límite entre 500 y 525 °C, debido a una modificación en la cinética de crecimiento (explicada en el caso de las películas de In_2O_3). Además, en la figura 3.14a, se observan los cambios de intensidad en los patrones de RX para los planos (222) y (400) con la temperatura de depósito. Para el plano (222), se observa la misma tendencia que en el espesor, debido a que la intensidad de algunos planos aumenta con el espesor de la película; en cambio, para el plano (400) a $T_s \geq 400$ °C, se observa que la temperatura y el espesor de la película no tienen efectos sobre el desarrollo de esta orientación de crecimiento. En la figura 3.14b, se muestran los difractogramas de RX normalizados con el espesor para las películas de ITO, se observa que a temperaturas bajas existe una mayor cantidad contribución amorfa (2θ entre 10 y 30 °) y que las señales son más anchas, es decir tamaños de grano más pequeños. Usando la fórmula de Scherrer, los tamaños de grano encontrados

en películas preparadas entre 350 y 450 °C, están entre 15 y 25 nm; en cambio a más altas temperaturas, se encontraron granos de 35 a 50 nm.

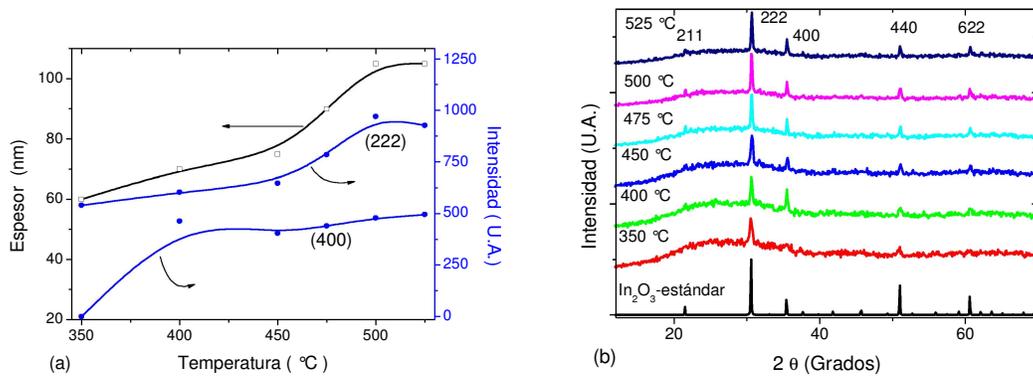


Figura 3.14. (a) Efectos de la temperatura en el espesor e intensidad en las reflexiones de los planos (200) y (400) en películas de ITO. (b) Espectros de XRD normalizados en espesor para películas de ITO preparadas a distintas temperaturas.

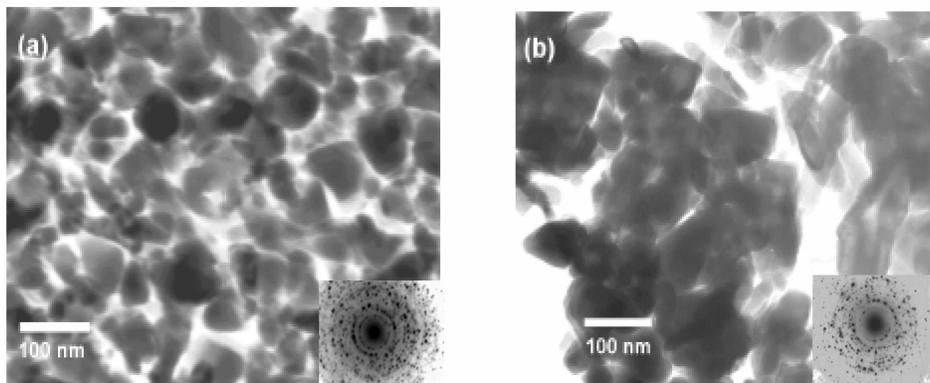


Figura 3.15. Imágenes de campo claro de películas de ITO (a) preparadas a 475 C, (b) preparadas a 500 C

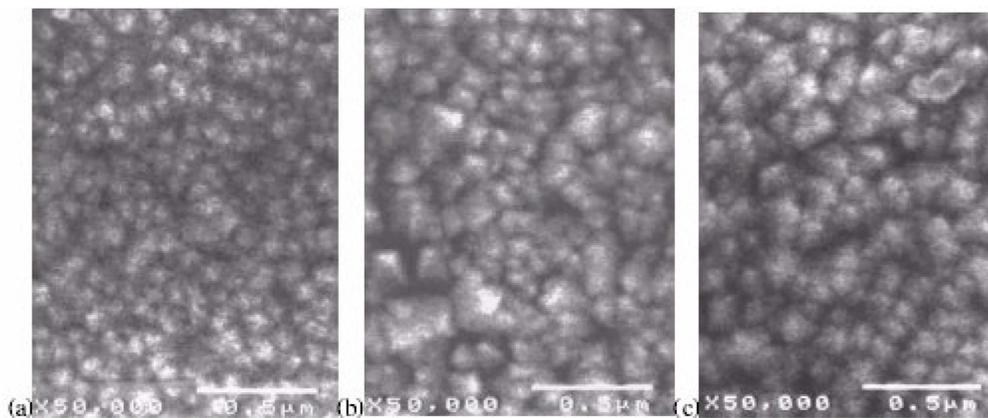


Figura 3.16. Imágenes obtenidas en un SEM con electrones secundarios. Se observan los detalles topográficos de las películas delgadas de ITO obtenidas a distintas temperaturas de sustrato, (a) 450 °C, (b) 500 °C y (c) 525 °C.

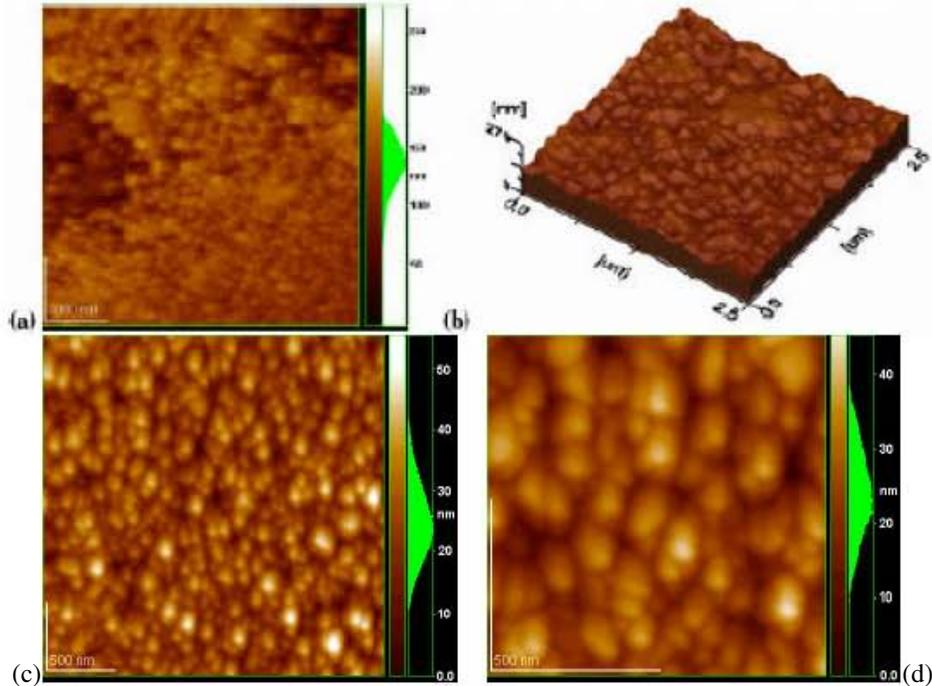


Figura 3.17. Imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas de ITO preparadas por rocío pirolítico a 400 °C (partes a, b); para (a) la rugosidad promedio (R_p) es de 26.6 nm, para (b) $R_p = 14.8$ nm. (c y d) ITO a 500 °C a distintas ampliificaciones.

Por las técnicas TEM y SEM al igual que por XRD, se encontró que el tamaño de partícula aumenta con la temperatura de depósito, debido a que la coalescencia de granos aumenta a altas temperaturas. Por TEM se encontraron tamaños de partícula de 30-80 nm y de 60-100 nm para ITO a 475 y 500 °C. En cambio por SEM se encontraron tamaños de partícula de 50-100 nm, 50-150 nm y 60-150 nm para ITO preparado a 450, 500 y 525 °C. Comparando los valores determinados por TEM y SEM para ITO a 500 °C, se observa que no existe gran discrepancia en la distribución de tamaños de partículas encontrados por ambas técnicas y estos son siempre mayores que los encontrados por XRD. Entonces las partículas observadas por TEM y SEM son cúmulos de granos de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$.

En la figura 3.17 se presentan las micrografías obtenidas por AFM, en las que se observa la morfología de la superficie a distintas ampliificaciones. Para una película de ITO preparada a alta temperatura, se observa una distribución uniforme en el tamaño de grano y en la topología de la superficie con una rugosidad de 10.8 nm en una imagen de $5 \times 5 \mu\text{m}$. En cambio, para ITO preparado a 400 °C se observa una película con una distribución de grano y topología no uniformes, para una imagen de $5 \times 5 \mu\text{m}$ la rugosidad es de 26.6 nm. Por esta técnica el tamaño de grano para ITO preparado a 400 °C es de 15 a 70 nm y para 500 °C es de 25-40 nm (valores menores que los determinados por TEM y SEM).

3.3.3.3. Propiedades eléctricas

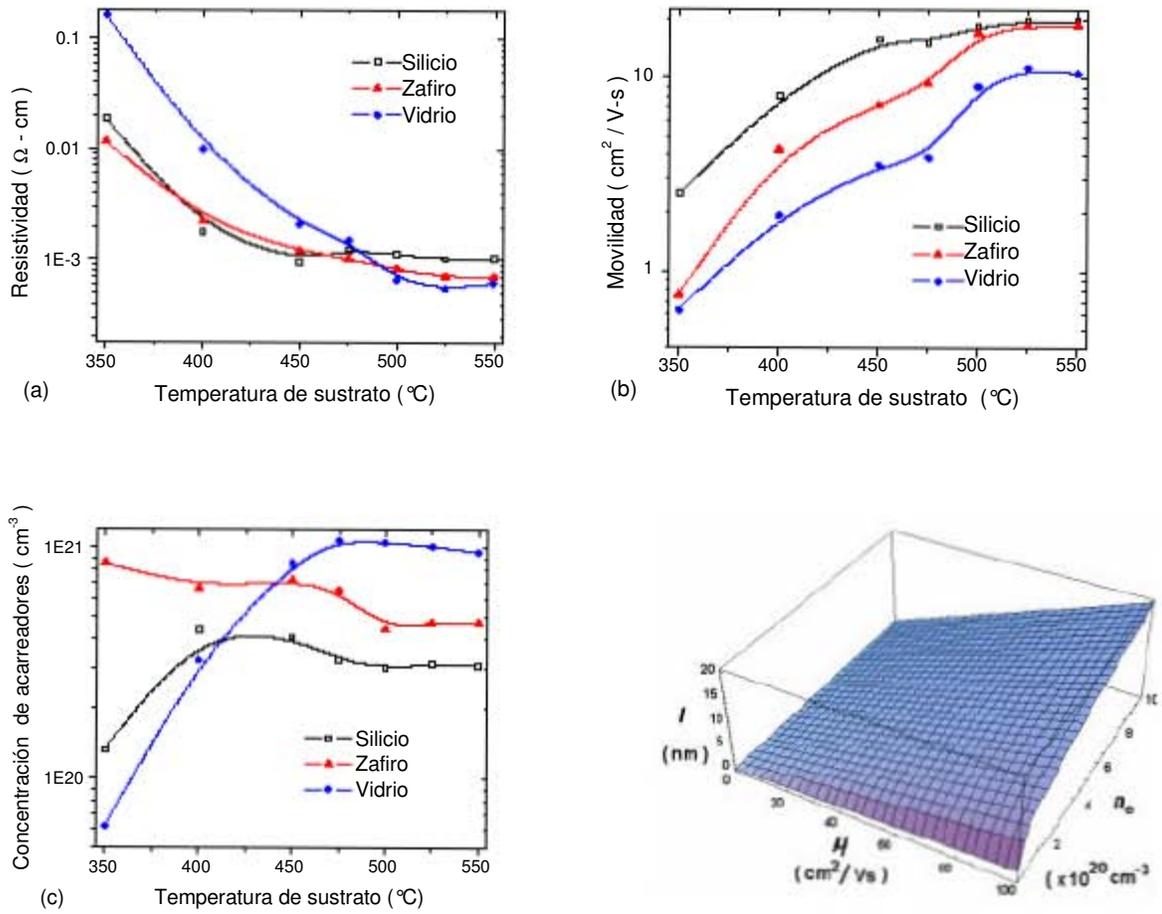


Figura 3.18. Efectos de la temperatura de sustrato sobre las propiedades eléctricas de ITO preparadas sobre distintos sustratos (partes a, b y c). En (d) se muestra la dependencia de la trayectoria libre promedio (l) en función de la movilidad y concentración de acarreadores en intervalos típicos para OCTs.

Por medio de cálculos teóricos [227], se ha encontrado que cuando se impurifica el In_2O_3 con Sn, en una proporción de $\text{Sn}/\text{In} = 0.062$, sustituyendo los sitios de In por Sn en los sitios b y d (ver figura 3.4), la banda de valencia está formada por orbitales $2p$ de O (como en el In_2O_3) y el fondo de la banda de conducción está formada principalmente por orbitales $5s$ del Sn con una pequeña contribución $5s$ de In, entonces la banda de conducción es distinta que la del In_2O_3 , porque se crea una banda de impureza debido al fuerte dopaje. Entonces se crea un nuevo material que se puede representar como:



Así que por cada átomo de estaño introducido en la red del In_2O_3 se obtendrá un electrón en la banda de conducción. En nuestros experimentos $\text{Sn}/\text{In} = 0.03$, usando el mismo tipo de cálculo que

el utilizado en el In_2O_3 ; entonces, se encuentra aproximadamente 1 átomo de Sn por cada celda de In_2O_3 , tomando en consideración que el volumen de la celda es de 1035.51 \AA^3 , se encuentra una densidad de Sn de $9.7 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$; como por cada Sn introducido se genera un electrón libre, se esperará que para las películas de ITO se encuentren valores de $n_e \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

En la figura 3.18 partes a, b y c, se presentan las propiedades eléctricas determinadas para películas de ITO depositadas a distintas temperaturas sobre diversos sustratos. Como se observa en a figura 3.18a, la resistividad disminuye conforme aumenta la temperatura, alcanzándose mínimos de $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ \Omega-cm}$ sobre sustratos de vidrio; este valor está dentro de los valores de ρ encontrados en ITO preparado por CVD ($1.8\text{-}69 \times 10^{-4} \text{ \Omega-cm}$) [64-67]; ITO preparado por rocío pirolítico ($\rho = 1.8\text{-}4.8 \times 10^{-4} \text{ \Omega-cm}$) [15, 78-79, 82, 84-86]; ITO preparado por sol-gel ($\rho = 9.5 \times 10^{-4} \text{ \Omega-cm}$) [99]; ITO preparado por evaporación ($\rho = 1\text{-}10 \times 10^{-4} \text{ \Omega-cm}$) [10, 109, 250]; ITO preparado por espurreo RF y DC ($\rho = 2\text{-}6 \times 10^{-4} \text{ \Omega-cm}$) [114-118, 120-123]; ITO preparado por técnicas que utilizan haces de iones ($\rho = 4.4\text{-}5.5 \times 10^{-4} \text{ \Omega-cm}$) [47-48, 132-135]; y sólo están alejados de los valores de ρ reportados para ITO preparado por la técnica de ablación láser ($\rho = 7.2\text{-}8.8 \times 10^{-5} \text{ \Omega-cm}$) [139-141, 152].

La dependencia de la temperatura de depósito sobre la movilidad y concentración de los acarreadores de carga se presenta en la figura 3.18 (b) y (c). Los valores más bajos de μ , se presentan en ITO sobre vidrio; recordemos que se encontró el mismo comportamiento en las películas de In_2O_3 descritas anteriormente. En cambio para temperaturas mayores de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, los valores de n_e más altos se encontraron en este mismo tipo de sustratos.

Para describir el comportamiento eléctrico en películas de OCTs en la literatura se han utilizado diversas explicaciones. Sin embargo, siempre aparece una discrepancia en cómo saber cuál es el mecanismo de dispersión de acarreadores dominante. En el capítulo 1 se mostró que los mecanismos dominantes en OCTs, siempre son las impurezas ionizadas y las fronteras de grano. Muchos autores [28, 32, 47-48, 105, 241-243] han empleado la fórmula deducida a través de la teoría de Sommerfeld para metales [12] para calcular la trayectoria libre promedio de los acarreadores (l) en los OCTs. Frecuentemente se discrimina al mecanismo por fronteras de grano si l es mucho menor que el tamaño de grano promedio [28, 32, 47-48, 105, 241-244]; l está dado por [12, 28]:

$$l = \left(\frac{h}{2e} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \mu \quad (3.8)$$

En la figura 3.18d se presenta la dependencia de l con respecto a μ y n_e , a escalas de μ y n_e que se encuentran en distintos OCTs; en esta gráfica se observa que para la mayor parte de OCTs l no es

mayor de 20 nm². Exceptuando los OCTs preparados por ablación láser, la mayor parte de OCTs que presentan una estructura policristalina, exhiben movilidades menores de 30 cm²/Vs, $n_e < 2 \times 10^{21}$ y tamaños de grano entre 30-60 nm (determinados por XRD); para estos casos usando la fórmula (8), l es menor de 6 nm, por lo cual se ha concluido [28, 32, 241-242, 244] que la dispersión por fronteras de grano no juega un papel importante y la dispersión por impurezas ionizadas es el mecanismo predominante. Este resultado está parcialmente de acuerdo con la gráfica presentada en la figura 3.11 utilizando la regla de Matthiessen y las expresiones correspondientes para los distintos mecanismos de dispersión. Sin embargo, a valores pequeños de n_e ($< 2 \times 10^{20}$), se ha encontrado que las movilidades son menores de 10 cm²/Vs [36], usando la fórmula (8), la trayectoria libre promedio es muy pequeña (< 1.5 nm); por lo tanto, utilizando el mismo razonamiento, se concluiría también que a bajas concentraciones de electrones el mecanismo por fronteras de grano tampoco juega un papel importante en la dispersión de los acarreadores. Entonces usando la fórmula (8) no es posible diferenciar cual es el mecanismo dominante en un OCTs, porque siempre se llegaría a la conclusión de que las fronteras de grano no son importantes en el mecanismo de conducción en los distintos OCTs. Por lo tanto, para borrar la discrepancia entre cual mecanismo elegir en los OCTs, se debe usar la regla de Matthiessen (utilizada en la figura 1.13, capítulo 1). Además, del problema antes descrito, existen algunos grupos de investigación [73, 110, 188a, 245, 246] que con sólo observar incrementos en el tamaño de grano determinados por las técnicas de SEM, TEM, AFM y HRTEM se le atribuyen mejores propiedades de conducción a los OCTs, lo cual es absolutamente falso; porque como se ha descrito en este capítulo, las películas delgadas siempre presentan una amplia distribución en los tamaños de grano. Así, distribuciones similares en el tamaño de grano pueden tener características eléctricas muy distintas para el mismo tipo de OCT, como lo observado en las películas de ITO preparadas en este trabajo y las reportadas por Minami y colaboradores [115, 127, 129]. También, distribuciones en el tamaño de grano muy distintas pueden tener características eléctricas similares; por ejemplo, para películas amorfas de ITO con tamaños de grano de unos cuantos nm, se han reportado resistividades de 4×10^{-4} Ω-cm [47-48], y para películas policristalinas de ITO con tamaños de grano del orden de 50 nm se han reportado resistividades del mismo orden ($\sim 4 \times 10^{-4}$ Ω-cm) [15, 78, 82, 247]; por último, para películas epitaxiales de ITO sobre sustratos monocristalinos se han reportado resistividades del mismo orden [248, 249]. Entonces, con este razonamiento queda demostrado como el tamaño de grano determinado por las técnicas mencionadas no tiene gran influencia sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de OCTs.

Hay que destacar que el mecanismo de dispersión no siempre es el mismo para un OCT en particular, sino depende de distintos parámetros, tales como la temperatura de depósito, la concentración de impurezas, el método de depósito, etc. Además, mediante mediciones in-situ, se ha encontrado que éste también depende del espesor de la película y del mecanismo de crecimiento [251]. Por lo tanto, es difícil deducir cuál es el mecanismo de dispersión dominante en un OCT. En

²Los valores de l reportados para ITO por Huang y colaboradores [105] son mayores que 20 nm, debido a un error en la fórmula que utilizaron, sólo les falto dividir por 2π .

el caso del In_2O_3 , se pudieron explicar las propiedades eléctricas exclusivamente usando al mecanismo de dispersión por fronteras de grano; en cambio para ITO, el problema es más complejo, debido a la introducción de átomos dopantes en la red del In_2O_3 . En la figura 3.15b, se observa cómo en el In_2O_3 depositado a bajas temperaturas, se presentan muy bajas movilidades debido a la pobre cristalización de la película y a la incorporación de subproductos de reacción a la película, impidiendo el paso de los electrones de un grano a otro. Entonces, el aumento en la movilidad conforme se incrementa T_s se debe a atribuir a un cambio en el mecanismo de dispersión. En la figura 3.18b se observa una tendencia similar en el incremento de μ para distintos sustratos cuando T_s aumenta, alcanzándose a una $T_s \geq 450$ °C valores máximos y estables en μ para cada uno de los sustratos. Usando la figura 3.18c, gráfica de n_e en función de la temperatura, para vidrio, zafiro y silicio se observa que para $T_s \geq 450$ °C también n_e alcanza valores estables, por lo tanto como μ es inversamente proporcional a n_e en la dispersión por impurezas ionizadas, se concluye que este mecanismo es dominante a $T_s \geq 450$ °C. Los valores bajos en μ sobre vidrio a $T_s \geq 450$ °C se atribuyen a los altos valores que se encontraron en n_e , porque de las fórmulas 1.21 y 1.24 se observa que la movilidad decrece cuando se incrementa la concentración de acarreadores, (ver figura 1.9). Entonces, de nuevo como en el caso de las películas de In_2O_3 analizadas anteriormente, nos damos cuenta de la utilidad de la figura 1.9; es decir, para $n_e > 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, el mecanismo dominante es la dispersión por impurezas ionizadas, este mismo comportamiento lo han encontrado diversos investigadores, en películas de $\text{ZnO}:\text{Al}$ [127, 10], de $\text{SnO}_2:\text{F}$ [36] y en películas de ITO preparadas por evaporación [44].

3.3.3.4. Propiedades ópticas

Los espectros de transmitancia de las películas de ITO sobre vidrio y zafiro preparadas a distintas temperaturas se muestran en la figura 3.19. Se observa que siempre los sustratos recubiertos presentan menores transmitancias que los sustratos. En figura 3.19a, se muestran los espectros de transmitancia para películas de ITO preparadas a algunas temperaturas de sustrato, y en la gráfica insertada se presenta la transmitancia promedio en el intervalo del visible para ITO sobre vidrio preparado a distintas temperaturas. En ambas gráficas se observa que a bajas temperaturas de sustrato existe una baja transmitancia, debido a la creación de huecos sobre la superficie (crecimiento por discos), los cuales absorben en la región del visible. A temperaturas altas en ITO sobre vidrio, se observa que los espectros presentan una ondulación debida al efecto del bajo espesor de las películas (~100 nm).

Utilizando el mismo procedimiento que en las películas de In_2O_3 , a partir de los espectros de transmitancia de ITO sobre zafiro se calculó el valor de energía de la banda prohibida (E_g); en la figura 3.19 (b) se muestra también la dependencia de α^2 en el espectro de energías cercanas a E_g . Los valores de E_g encontrados para una transición óptica directa en ITO preparado a 475 °C es de 3.87 eV y para ITO preparado a 525 °C de 3.81 eV; estas energías son mayores que las encontradas en las películas de In_2O_3 , debido a que la banda de conducción se ocupa por electrones libres que

proviene de los átomos donadores (efecto Moss-Burnstein). En cambio, en las películas de ITO preparadas a bajas temperaturas (350-450 °C), con la dependencia de $\alpha^2(\lambda)$ no se puede determinar el tipo de transición (es decir no se encuentra una tendencia lineal en las gráficas de $\alpha^2(\lambda)$, ver figura 3.19b); esto se puede deber a la baja cristalinidad que presentan estas películas. El aumento de E_g con el dopaje en películas policristalinas de ITO ha sido reportado ampliamente, tanto experimental como teóricamente [4, 5, 44, 82, 85, 116].

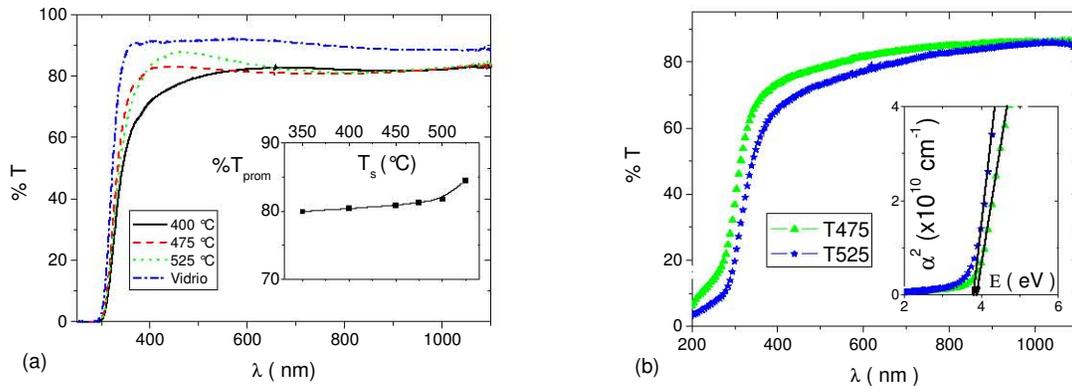


Figura 3.19. Espectros de transmitancia de ITO sobre distintos sustratos (a) vidrio y (b) zafiro. El recuadro en la parte (b) se presenta una gráfica de α^2 en función de la energía del fotón incidente (E).

3.4. Películas de óxido de estaño y sus dopajes

El óxido de estaño presenta una estructura tetragonal de tipo rutilo conocida como casiterita; ésta es similar a la estructura del TiO_2 . Los parámetros de red son: $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.185 \text{ \AA}$ [44], presenta un grupo espacial $P4_2/mnm$, y la celda unitaria está constituida por 2 Sn y 4 O. Un esquema de la celda se presenta en la figura 3.20. Los cálculos de la estructura de bandas del SnO_2 realizados por distintos métodos [50, 252, 253] han demostrado que la banda de valencia se compone principalmente de orbitales O $2p$ y que la banda de conducción está formada por los orbitales $5s$ y poca contribución del Sn- $5p$ y que el fondo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se encuentran ubicados en el centro de la zona de Brillouin, es decir, a $k = 0$, por lo tanto en el SnO_2 domina una transición óptica directa. El SnO_2 estequiométrico es un aislante; sin embargo, no ha sido posible determinar la conductividad intrínseca debido a la dificultad en preparar SnO_2 estequiométrico [196].

3.4.1. Detalles experimentales

El depósito de las películas delgadas de SnO_2 se realizó utilizando como material de partida el $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9 %) de Aldrich, disuelto en etanol; para estabilizar a la solución se le agregó 2.5 % en peso de HCl concentrado. Como sustrato se usó vidrio o zafiro, los cuales se colocan de la

misma forma y en el mismo equipo utilizado en el caso del depósito de In_2O_3 ; a excepción, de que la temperatura se controló manualmente. En este caso, se utilizó una boquilla de vidrio con un diámetro en la salida de aire de 1 mm y de 0.5 mm para la salida de la solución, con una presión de aire de 50 psi, una distancia entre la boquilla-sustrato de 30 cm y distintas temperaturas de sustrato (entre 300 y 500 °C). La caracterización de las películas se realizó con los equipos y técnicas presentadas en el capítulo 2. La reacción de formación de SnO_2 por pirólisis a partir de SnCl_4 , se representa en la ecuación (3.2).

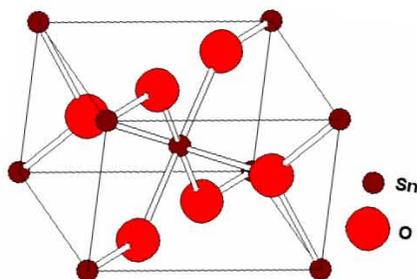


Figura 3.20. Celda unitaria de la estructura de rutilo, las esferas pequeñas indican las posiciones del Sn y las más grandes las posiciones del O.

3.4.2. Propiedades estructurales

A partir de los estudios de XRD, se encontró que a todas las temperaturas de depósito, las películas de SnO_2 presentan la fase tipo rutilo. A temperaturas bajas (350 °C) las películas presentan una naturaleza amorfa, mostrando reflexiones de muy baja intensidad para los planos (110) y (101). Cuando la temperatura de depósito incrementa se encontró que el fondo amorfo del patrón de difracción disminuye y que la intensidad de las reflexiones aumenta; esto se debe a que a más altas temperaturas se forman cristales más grandes y se promueve la evolución de productos no deseados, tales como los productos de oxidación del disolvente (CO_2), subproductos de la reacción o parte de los reactivos.

A ninguna temperatura de sustrato se encontraron reflexiones correspondientes a SnO o Sn_2O_3 , como los reportados por Leja et al. [125] y Martel et al. [124] en películas de Sn_yO_x y $\text{Sn}_y\text{O}_x:\text{F}$ preparadas por la técnica de espurreo. Cabe mencionar que utilizando una baja temperatura de sustrato y otra sal, donde el Sn tiene una valencia 2+ (el SnCl_2), ha sido posible preparar en el laboratorio por el método de rocío pirolítico una fase de Sn_2O_3 . Sin embargo, a más altas temperaturas de sustrato, partiendo desde SnCl_2 , siempre se obtiene SnO_2 , como lo han reportado distintos autores [28, 254, 255]. En la figura 3.22, se muestra el patrón de XRD para películas preparadas a 350 °C partiendo de SnCl_2 y SnCl_4 ; en el caso de la preparada a partir de SnCl_2 , se obtiene la mezcla de las fases Sn_2O_3 y SnO_2 , mostrando una estructura cuasicristalina y reflexiones correspondientes a los planos (120) y (111) de Sn_2O_3 y (101) de SnO_2 . Estudiando el proceso de oxidación [256] de SnO a SnO_2 usando dispersión de Raman, reflectancia de IR y XRD, se ha encontrado que el SnO tiene una estructura formada por capas, la cual fácilmente se convierte a la estructura del SnO_2 , pasando por estados de oxidación intermedios tales como el Sn_2O_3 [256]. Además, se ha encontrado que el SnO se oxida rápidamente en aire a temperatura ambiente, por lo

cual la fase de SnO no se encontró en las películas preparadas por rocío pirolítico. El SnCl₂ no se usó posteriormente como material de partida para la obtención de SnO₂ y SnO₂:F, porque no se logran resultados reproducibles, debido a que no se forman soluciones estables en etanol.

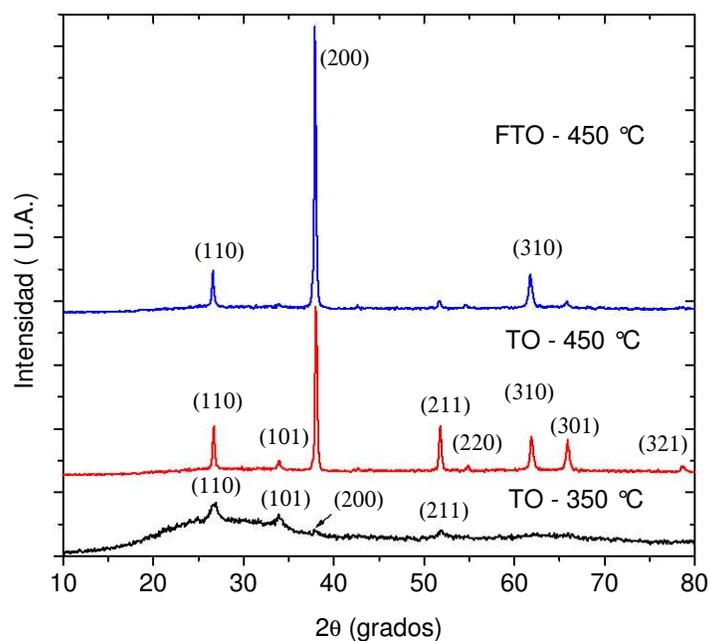


Figura 3.21. Patrones de difracción de rayos X, para películas de SnO₂ (TO) preparadas a 350 °C y 450 °C. Además, se presenta el patrón de XRD correspondiente a una película de SnO₂:F (FTO), preparada a 450 °C con una F/Sn = 0.43.

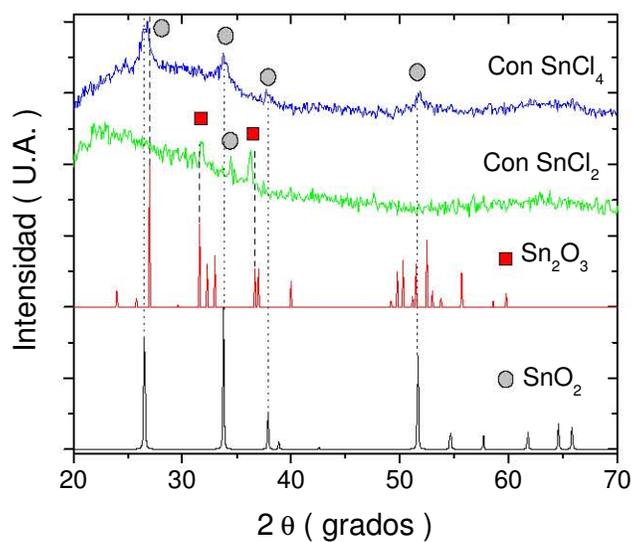


Figura 3.22. Patrones de XRD de películas de SnO_x, preparadas por la técnica de rocío pirolítico, partiendo de SnCl₂ y SnCl₄, se incluyen los patrones de XRD de polvos de SnO₂ y Sn₂O₃.

Para las películas de SnO₂ preparadas a temperaturas mayores de 350 °C partiendo de SnCl₄, se obtienen películas policristalinas con crecimiento desordenado, con reflexiones a lo largo de los planos (201), (110), (211), (310) y (301). Se han reportado patrones de difracción similares para películas de SnO₂:Sb y SnO₂, preparadas por rocío pirolítico [91, 257]. Además, por medio de difracción de electrones, se encontró la fase del SnO₂ sin mezcla de otros óxidos.

En la figura 3.23, se observan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las películas obtenidas a diversas temperaturas de sustrato. A bajas temperaturas de sustrato, se observan tamaños de grano pequeños; con el incremento de la temperatura, el tamaño de grano aumenta, debido a la coalescencia de los granos pequeños; el efecto es más notable a altas temperaturas, porque incrementa el tamaño de grano de aproximadamente de 50-70 nm a 100-300 nm.

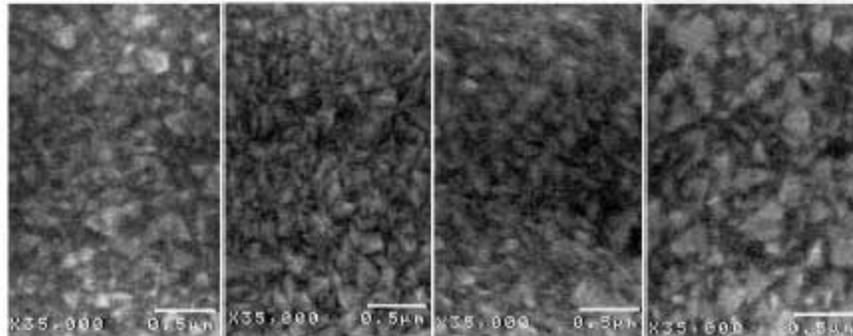


Figura 3.23. Micrografías SEM de películas de SnO₂, preparadas por la técnica de rocío pirolítico a distintas temperaturas de sustrato, (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C y (d) 500 °C.

3.4.3. Propiedades eléctricas y ópticas

En esta sección se explicará el efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades eléctricas de las películas delgadas de SnO₂. En la figura 3.24, se presenta la variación de la resistividad, la movilidad de Hall y la concentración de acarreadores como una función de la temperatura de sustrato. ρ decrece cuando T_s aumenta hasta un límite de 450 °C, y posteriormente incrementa a más altas temperaturas. A partir de las mediciones de efecto Hall, se encontró que todas las películas presentan conducción tipo n. Además, en la figura 3.24, se puede observar que μ_H y n_e presentan un máximo a $T_s = 450$ °C. Los máximos en μ_H y n_e a $T_s = 450$ °C, se relacionan con el incremento en la cristalinidad de las películas, ya que la superficie está libre de huecos; debido a que a esta temperatura las películas crecen mediante un proceso CVD. El decremento en la concentración de acarreadores a temperaturas altas, se relaciona con la disminución de vacancias de oxígeno, debido a que a temperaturas altas en atmósferas oxidantes existe mayor incorporación de oxígeno en la red del SnO₂; se han reportado resultados similares para SnO₂ preparado por rocío pirolítico [258] y por CVD [188a]. Además, se ha corroborado que a mayores temperaturas la incorporación de oxígeno aumenta y n_e disminuye, en películas de SnO₂ tratadas térmicamente en atmósferas oxidantes [259]. La disminución en la movilidad a altas temperaturas se explica con el modelo presentado para las películas de In₂O₃ e ITO en las secciones anteriores. Es decir, como la

concentración de acarreadores es menor que $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, las propiedades eléctricas, se describen por medio del mecanismo de conducción por fronteras de grano; como a temperaturas altas la concentración de acarreadores disminuye, entonces, la movilidad de los acarreadores también disminuye, debido a que el potencial de las fronteras de grano aumenta por acción de la incorporación de oxígeno.

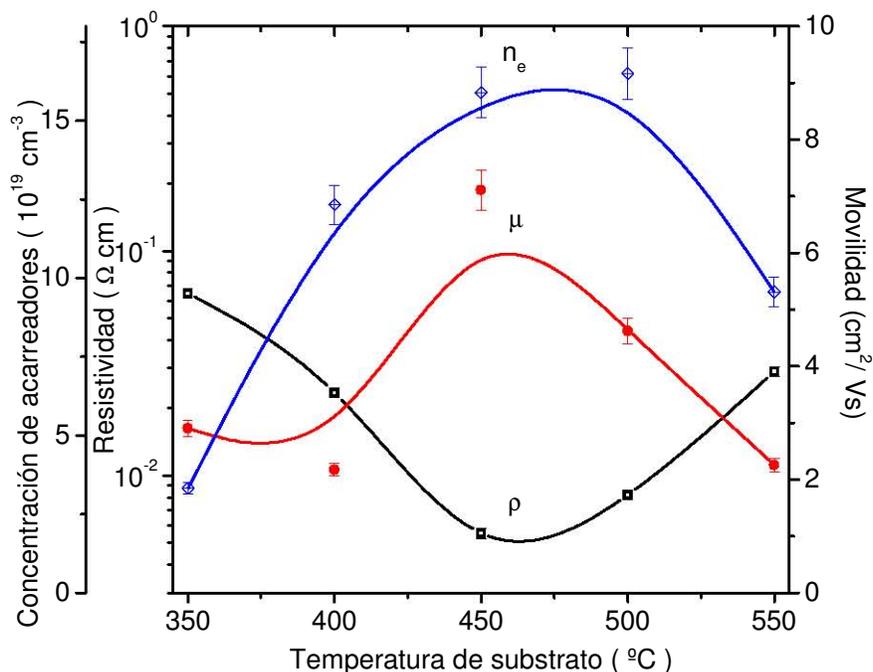


Figura 3.24. Valores de resistividad, movilidad y concentración de acarreadores determinados por la técnica de Van der Pauw en películas de SnO_2 , preparadas por la técnica de rocío pirolítico a distintas temperaturas de sustrato.

En la figura 3.25 se grafican los valores promedio de la transmitancia óptica en la región del visible, observándose que la transmitancia aumenta cuando se deposita SnO_2 a temperaturas entre 450 y 500 °C. Esto se debe a que a estas temperaturas las películas están bien cristalizadas y libres de huecos. A temperaturas más altas la transmitancia disminuye debido a la acumulación de polvo sobre la superficie, que corresponde a la formación de SnO_2 en la fase homogénea, es decir la reacción de pirólisis se lleva a cabo antes de que las especies reactivas alcancen la superficie del sustrato. La energía de la transición óptica directa se calculó a partir de las películas de SnO_2 depositadas sobre sustratos de zafiro; de acuerdo a la aproximación descrita en las secciones anteriores, partiendo de las gráficas de $\alpha^2 = f(E)$, correspondientes a transiciones ópticas directas. Un ejemplo de este tipo de gráficas, se muestra en la figura 3.25. Los valores de E_g determinados por esta técnica, se encuentran entre 3.50 y 4.10 eV; estos valores están dentro del intervalo de energías reportados en la literatura. Por ejemplo, para películas de SnO_2 preparadas por la técnica de rocío pirolítico, se han reportado valores de 3.78 eV [260] y de 3.87 a 4.3 eV [1]. Para películas de SnO_2 en estados no degenerados ($n_e < 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) y degenerados ($n_e > 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), se han

encontrado valores de 3.97 eV y 4.04 eV respectivamente [261]; este resultado muestra la dependencia de E_g sobre la concentración de acarreadores (efecto Moss-Burstein) [45-46]. El valor de 3.51 eV encontrado en este trabajo en películas de SnO₂ preparadas a 350 °C no está dentro del intervalo de los valores reportados en la literatura; esto se puede deber a la naturaleza amorfa de las películas y a la gran cantidad de subproductos incorporados en la película debido a las bajas temperaturas.

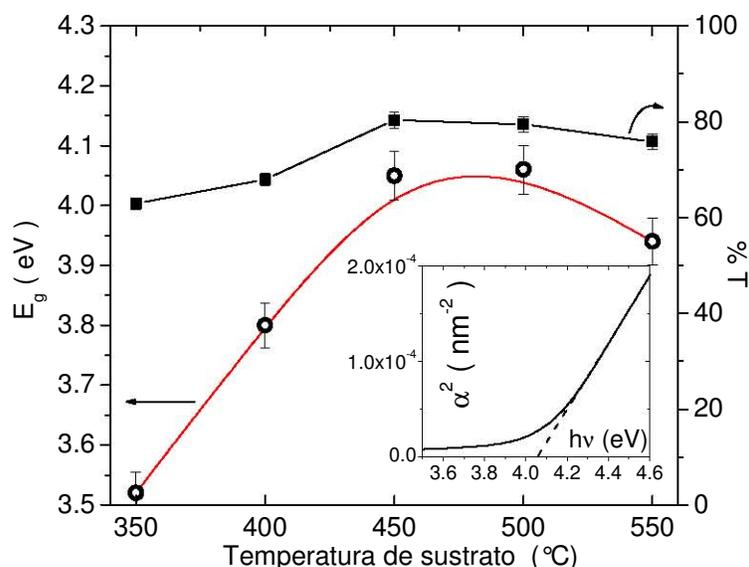


Figura 3.25. Dependencia de la energía de banda prohibida y de la transmitancia promedio en el visible de películas de SnO₂, preparadas por la técnica de rocío pirolítico a distintas temperaturas de sustrato.

3.4.4. El dopaje con flúor

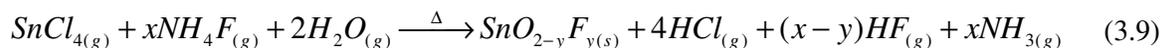
El óxido de estaño dopado con flúor, después del ITO, es el OCT más estudiado; sin embargo, es el más utilizado en diversas aplicaciones y el que se produce más a grandes escalas por la técnica de rocío pirolítico [1, 148, 149]. No por ello han dejado de reportarse nuevos estudios acerca de este OCT, como el reportado durante la realización este trabajo [16] y por otros autores [262-270]. Aunque el flúor no es el único impurificante activo, es el más utilizado industrialmente debido a que se obtienen muy bajas resistividades y altas transmitancias. Entre otros elementos impurificantes que se han utilizado, se encuentran: el antimonio [28, 92, 257-259, 261] y el molibdeno [271].

3.4.5.1. Detalles experimentales

El depósito de las películas delgadas de SnO₂:F (FTO) se realizó utilizando como material de partida el SnCl₄ (99.9 %) de Aldrich y el NH₄F (99.9 %) de Aldrich, disueltos por separado, el primero en etanol con 2.5 % en peso de HCl para estabilizar a la solución y el segundo en agua

destilada. Posteriormente se mezclan las soluciones para obtener distintas proporciones molares de F y Sn; es decir $F/Sn = 0 - 100 \%$, utilizando concentraciones de 0.2 M en $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Como sustrato se usó vidrio o zafiro; los cuales se colocan de la misma forma y en el mismo equipo utilizado en el caso del depósito de SnO_2 . En la primera fase del depósito de FTO se utilizó una boquilla de vidrio, con un diámetro en la salida de aire de 1 mm y de 0.5 mm para la salida de la solución, con una presión de aire de 50 psi, una distancia entre la boquilla-sustrato de 30 cm y una temperatura de sustrato de 450 °C.

En la segunda fase de estos experimentos, se utilizó una boquilla de acero inoxidable, una presión de aire de 5 psi, una distancia entre la boquilla-sustrato de 30 cm y una temperatura de sustrato de 500 °C controlada electrónicamente como en el caso del depósito de In_2O_3 e ITO (ver secciones correspondientes). La caracterización se realizó con los equipos y técnicas presentadas en el capítulo 2. La reacción de formación de FTO por pirólisis, es parecida a la formación de SnO_2 , esta se representa como:



Donde $y \ll x$, ya que como se demostrará posteriormente, la mayor parte de iones F presentes en la solución de partida, no se incorpora a la película, debido a que los productos de la reacción tales como el HF son muy estables en fase gas.

La presentación de los resultados en esta sección será un poco distinta de las anteriores; debido a que se utilizaron distintos métodos en el control de la temperatura, distintas boquillas, presiones de gas acarreador, flujos de solución, por lo tanto la temperatura óptima de depósito fue distinta. Utilizando una boquilla de vidrio se requieren altas presiones para la formación del rocío, pero se obtienen bajos flujos de solución 5 ml/min. En cambio, cuando se utilizan boquillas de acero inoxidable, se requieren bajas presiones para generar el rocío obteniéndose altos flujos de solución (11 ml /min). La diferencia en estos parámetros modificó la temperatura óptima de depósito. Cuando se utiliza una boquilla de vidrio, como en el caso del depósito de SnO_2 , la T_s óptima es de 450 °C, como la reportada en distintos trabajos [36, 258]. En el caso del uso de la boquilla de acero inoxidable y un control automático de la temperatura, se encontró que la temperatura óptima de depósito es de 500 °C, similar a otros trabajos [92, 254] (la optimización de esta temperatura y demás parámetros no se discuten en este trabajo, debido a que ya se han estudiado los efectos de T_s , flujos y distancias en secciones anteriores para el depósito de In_2O_3 y SnO_2).

3.4.5.2. Propiedades estructurales

Control manual de temperatura ($T_s = 450$ °C)

Para las películas de FTO preparadas a 450 °C con una solución con $F/Sn = 45$, se encontró un crecimiento preferencial a lo largo del plano (200) paralelo al sustrato, (ver figura 3.21). En la literatura, se han encontrado patrones de XRD parecidos al determinado en este trabajo para

películas de FTO [28, 252] y para películas altamente dopadas de SnO₂:Sb preparadas por rocío pirolítico [253]. Se seleccionó esta temperatura de sustrato en la preparación de las películas de FTO, porque es la temperatura en la que el SnO₂ crece de una forma policristalina sin residuos amorfos, debido a la alta movilidad de los ad-átomos que tienden a acomodarse en la red cristalina del rutilo. A partir de los patrones de difracción de RX, se calculó el tamaño de partícula, el valor encontrado para FTO se encuentra alrededor de 60 nm.

En la figura 3.26, se muestran las micrografías tomadas por SEM de una película delgada de FTO preparada a 450 °C y una Sn/F = 45 %. A bajas ampliaciones se observa una superficie plana, debido a que la película crece en condiciones óptimas de temperatura, presión de gas acarreador y distancia boquilla sustrato. A más altas ampliaciones se observan los detalles de la superficie, tales como la morfología y el tamaño de grano; de la parte (c) de esta figura, se observa que el tamaño de grano se encuentra en una distribución amplia que va desde los 50 nm a los 300 nm.

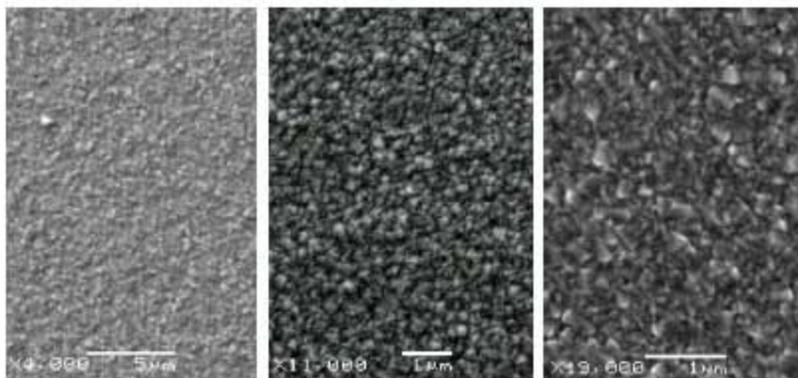


Figura 3.26. Micrografías tomadas por SEM a distintas ampliaciones, de una película delgada de SnO₂:F preparada a 450 °C y una F/Sn = 45 %.

Control automático de la temperatura ($T_s = 500$ °C)

En la figura 3.27 se presentan los patrones de XRD de películas de FTO con distintas cantidades de flúor en la solución de partida; se observa que existe una fuerte influencia de la solución precursora sobre la orientación preferencial de las películas. Las reflexiones más intensas corresponden a los planos (110) y (200) de la estructura de rutilo. De la parte (a) se concluye que la solución de partida juega un papel muy importante en el crecimiento de las películas, promoviendo el crecimiento de algunos planos cristalinos, es decir, existe orientación preferencial debido a que el patrón de difracción de polvos de SnO₂ presenta las reflexiones más intensas en (110), (101) y (211), con una proporción de intensidades de $I_{200}/I_{110} = 0.3$ para los planos (200) y (110). La tabla 3.1 presenta la proporción de intensidades 200 a 110 para algunas películas de FTO, mostrando los valores más altos en las muestras B, C y D. Sin embargo, la orientación preferencial en películas delgadas, no sólo depende de la solución de partida [188], sino también del espesor. Por ello, se preparó un grupo de muestras con distintos espesores con la misma solución de partida (muestras C en la tabla 1). Los patrones de XRD se muestran en la figura 3.27 (b), encontrándose valores de I_{200}/I_{110} de 1.93, 1.72 y

1.42 para los espesores de 210, 320 y 450 nm respectivamente. Estos valores demuestran la influencia del espesor sobre la orientación preferencial en el plano (200); se encontró que cuando las películas son más gruesas se van perdiendo los efectos de la orientación preferencial. Por lo encontrado anteriormente, en la tabla 3.1 se presentan los valores de I_{200}/I_{110} en películas con espesor similares (450 nm), para poder evaluar los cambios en este parámetro. Como en el caso de las películas de FTO preparadas a 450 °C con control manual de la temperatura, la orientación preferencial aumenta con el contenido de flúor, pero a cierto límite de F, ésta decrece. Además, se obtuvieron los tamaños de grano a partir de los patrones de XRD, encontrándose valores entre los 35 y 50 nm. También se evaluaron los cambios en los parámetros de red, los valores más altos se obtuvieron en películas de FTO preparadas con soluciones con alto contenido de flúor (muestras C, D y E), en este caso $a = 4.748 \text{ \AA}$ y $c = 3.233 \text{ \AA}$. Para las películas con bajo contenido de flúor, se encontraron valores de $a = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.214 \text{ \AA}$. Entonces, los parámetros de red de la estructura de rutilo en las películas de FTO son mayores que las reportadas para polvos de SnO_2 , debido a la sustitución de átomos de flúor en los sitios de oxígeno en la red del SnO_2 .

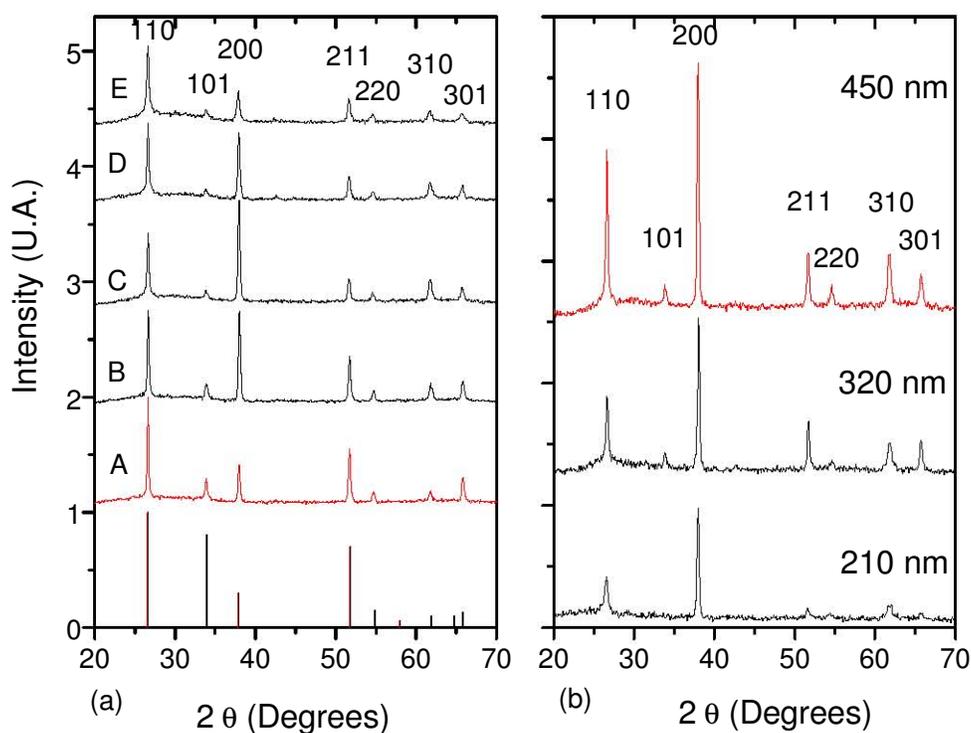


Figura 3.27. Patrones de difracción de RX (a) películas de FTO con espesores de alrededor de 450 nm, preparadas con soluciones con distinto contenido de flúor, ver tabla 3.1. (b) La serie de muestras C con distintos espesores.

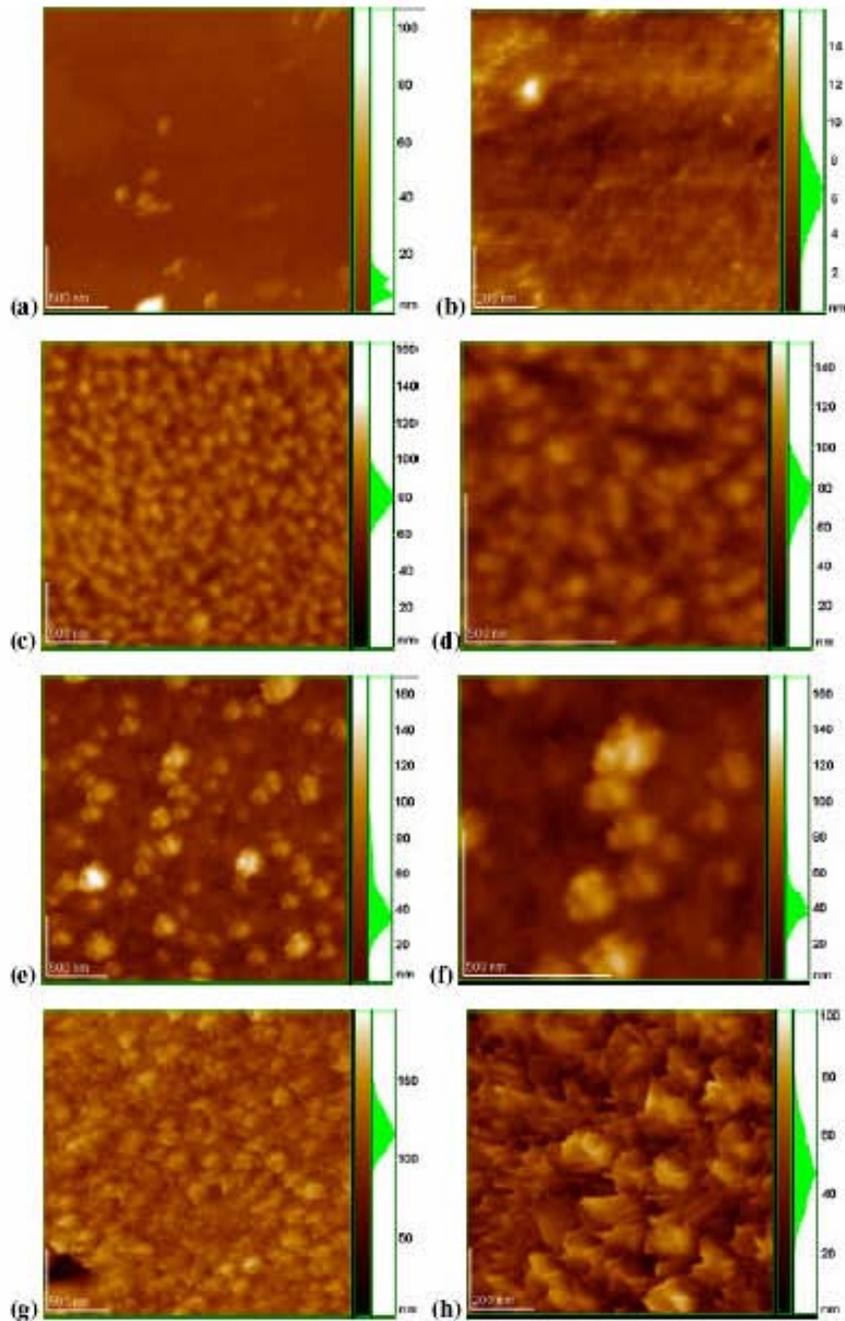


Figure 3.28. Imágenes de AFM para las muestras A (a y b), C (c y d), D (e y f) y E (g y h). Las imágenes de la izquierda tienen un área de $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ y las de la derecha se presentan en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}$.

Las imágenes de AFM en áreas de $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ y $1 \times 1 \mu\text{m}$ se presentan en la figura 3.28. De las imágenes de AFM y de los valores de rugosidades promedio (R_p) mostrados en la tabla 1, se observa que la superficie más plana se encuentra en las películas de SnO_2 . Los valores más altos de R_p se encuentran en películas de FTO preparadas con soluciones con alto contenido de flúor; esto se debe a que durante la reacción pirolítica, existe la formación de HF, el cual provoca un desgaste químico de la superficie en formación de SnO_2 , promoviendo el desarrollo de estructuras granulares y el desarrollo de algunos huecos sobre la superficie. Además, a muy altos contenidos de flúor en la

solución de partida, se provoca el desarrollo de granos de forma irregular (forma de escama) como las mostradas en la figura 3.28 (g) y (h).

Tabla 3.1. Características de algunas muestras de FTO preparadas por el método de rocío pirolítico a 500 °C utilizando un control automático para su depósito.					
Muestras	F/Sn en solución	I200/I110	Rugosidad Promedio	Átomos F / cm ⁻³ × 1020	ne cm ⁻³ × 1020
A	0.0	0.407	8.36 (7.03)	-	1.02
B	0.05	0.986	7.77 (6.93)	0.84-3.76	2.25
C	0.5	1.420	16.2 (11.9)	2.52-6.44	7.33
D	1.0	0.895	30.4 (22.4)	2.57-6.88	9.59
E	2.5	0.472	22.9 (17.6)	4.67-9.36	7.57
Estándar	-	0.3	-	-	-

3.4.5.3. Análisis cuantitativo en películas de FTO

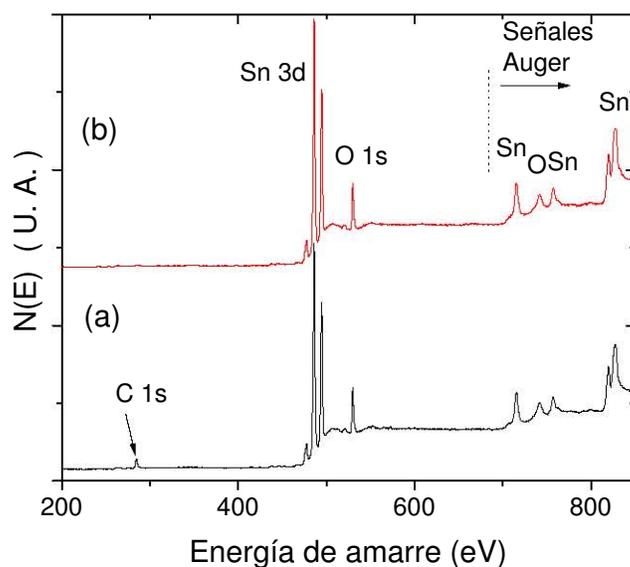


Figura 3.29. Espectros de XPS típicos de películas delgadas de FTO de una superficie: (a) sin bombardeo de iones Ar⁺ (b) bombardeada con iones Ar⁺.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utilizó para determinar la composición y estructura química de las películas de SnO₂ y FTO. En la figura 3.29, se muestran dos espectros de XPS tomados en un amplio intervalo de energías en pasos de 0.5 eV para una película de FTO tal como se preparó y después de limpiar su superficie mediante iones Ar⁺. En el espectro de la muestra que fue bombardeada por 5 min con Ar⁺, se removió cerca de 25 nm de la superficie de FTO; por lo cual la señal correspondiente a carbono adsorbido en la superficie de FTO desaparece. A ninguna profundidad se encontraron señales correspondientes a átomos de cloro; debido a la alta temperatura de depósito que se utilizó, en la cual existe la total eliminación de Cl en forma de HCl (ver reacción

9). Además de las señales correspondientes a Sn ($3d^{5/2}$, $3d^{3/2}$) y O ($1s$) ubicados en 486, 494.5 y 530 eV respectivamente [195]; se encontraron a energías mayores a 700 eV señales correspondientes a electrones Auger característicos de Sn y O [197-199]. Cabe mencionar que la ubicación de las señales en todos los espectros de XPS se ubicaron en relación a la señal de carbono que aparece a 484.6 eV [197-198], para compensar los desplazamientos debidos posibles cargas locales.

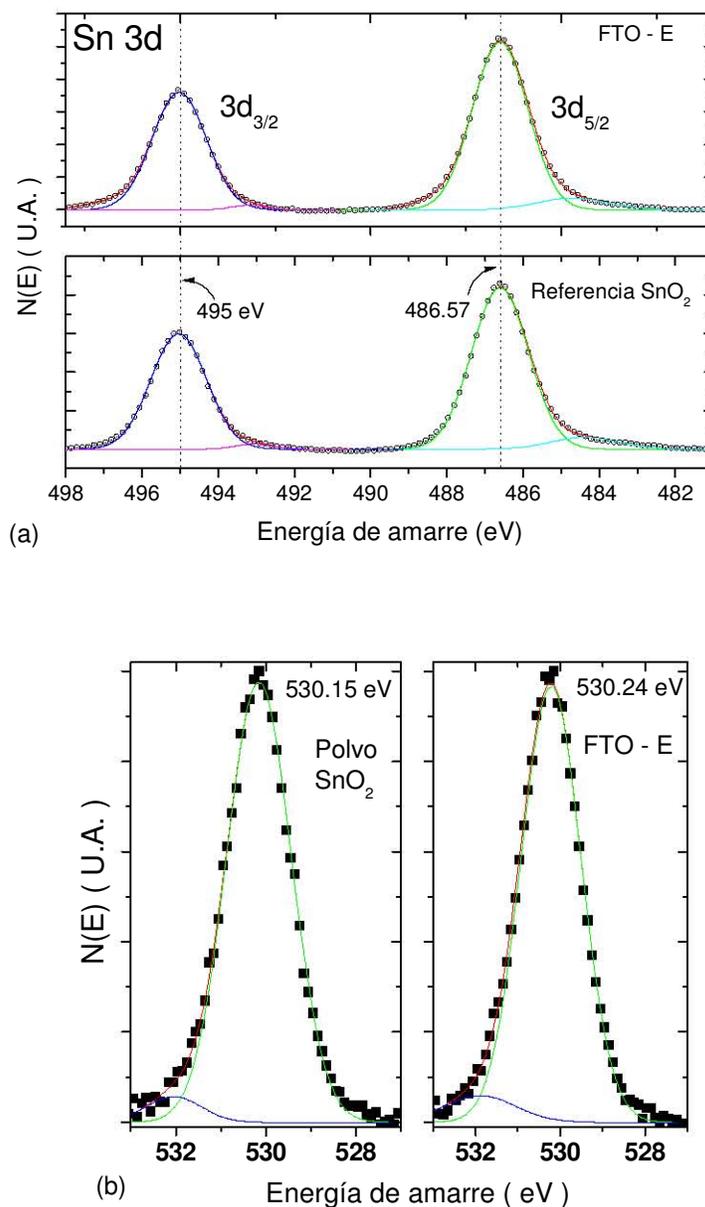


Figura 3.30. (a) Orbitales $3d$ del Sn y (b) orbitales $1s$ del O, en una muestra estándar de SnO_2 en polvo comparada con la muestra E (película delgada de FTO), ambas obtenidos por XPS en las mismas condiciones.

En la figura 3.30 se observan los espectros de XPS de alta resolución tomados a intervalos de energía de 0.05 eV. En la parte (a), se muestran las señales correspondientes al orbital $3d$ del Sn de

una muestra de FTO en comparación con una muestra estándar de SnO₂ en polvo, ambos espectros se determinaron bajo las mismas condiciones. En las señales obtenidas de ambas muestras, no se observan diferencias notables; es decir, no hay corrimiento ni ensanchamiento de éstas debido a la introducción de F en SnO₂. Esto queda en contraste con los resultados reportados por Zhou y colaboradores [272], ellos encontraron que cambiando la temperatura de depósito, se muestran grandes desplazamientos en las señales de los orbitales Sn-3*d* y O-1*s* en películas de FTO preparadas por rocío pirolítico; estos desplazamientos los atribuyeron a cambios en la composición de las películas delgadas, desde la aparición de señales correspondientes a Sn⁰, hasta las del Sn²⁺ y Sn⁴⁺. Análisis más detallados de experimentos XPS en SnO₂ [195] han demostrado que altos tiempos de ataque por iones Ar⁺ a la superficie de SnO₂, causan la reducción de éste, detectándose los estados de oxidación 0 y 2. Por lo cual, los bajos estados de oxidación detectados en FTO en la referencia 272, no se deben de atribuir a que las películas presentan dichos estados, sino al tratamiento de la muestra durante los experimentos de XPS, y sus corrimientos pueden deberse a la errónea ubicación de las energías en los espectros. Cabe mencionar, que el enlace Sn-F no es posible encontrarlo por el análisis de descomposición de las curvas, debido a que éste tiene una energía muy cercana a la del enlace Sn-O, cuyo valor es de 486.7 eV [198, 199]; tampoco Arefi y colaboradores [72], pudieron encontrar este enlace en las mediciones de XPS en películas de FTO preparadas por CVD.

El análisis de descomposición de las señales correspondientes a Sn 3*d*, mostrados en la figura 3.30a, muestran que están formadas por dos curvas lorentzianas, las cuales se pueden atribuir a dos distintos estados de oxidación de Sn, es decir Sn²⁺ y Sn⁴⁺. Sin embargo, en la muestra estándar de SnO₂, también se observa la misma composición; de este análisis se puede decir que ambas muestras presentan el óxido no estequiométrico SnO_{2-x} o que el estaño se redujo durante el ataque de iones argón durante el proceso de limpieza de la película. Mediante el análisis cualitativo de las muestras de FTO no se puede concluir la no estequiometría, debido a que se encuentra una relación O/Sn de 2.05, lo cual se debe a la alta concentración de oxígeno adsorbida en las muestras. En la figura 3.30b, se muestran las señales del orbital O-1*s*, en la muestra de FTO se observa un leve desplazamiento hacia bajas energías de 0.09 eV con referencia al estándar. En la descomposición de estas señales se observaron dos componentes, que se deben a dos tipos distintos de oxígeno encontrados en la muestra, es decir, el oxígeno adsorbido y el correspondiente al óxido de estaño.

De la figura 3.31, se observó que a bajas concentraciones de flúor en la solución de partida la señal correspondiente a átomos de F se confunde con el fondo del espectro. Esto se debe a que la técnica de XPS no es capaz de detectar concentraciones menores a 1% en elementos ligeros (ver tabla 2.5). A similares conclusiones han llegado diversos investigadores [81]. Sin embargo, cuando el contenido de flúor en la solución de partida es demasiado alto (muestra E), se alcanza a detectar una señal de baja intensidad a 684.13 eV, correspondiente a los orbitales 1*s* del F. Cabe mencionar que antes de este trabajo no se han reportado señales correspondientes a F en películas de FTO preparadas por rocío pirolítico; por ejemplo, Amanullah et al. [81] y Zhou et al. [265] no reportan

señales de F en las mediciones de XPS. Sólo en películas de óxido de estaño dopadas con flúor preparadas por CVD [72] y espurreo DC [124], se han reportado señales de 1s F, pero estas señales se asociaron con enlaces C-F, debido al alto contenido de C en las películas, ya que la fuente de dopaje fue CH₃F [72]. En este trabajo esta señal a 684.13 eV se asocia al F que se encuentra en los sitios del O en la red del SnO₂.

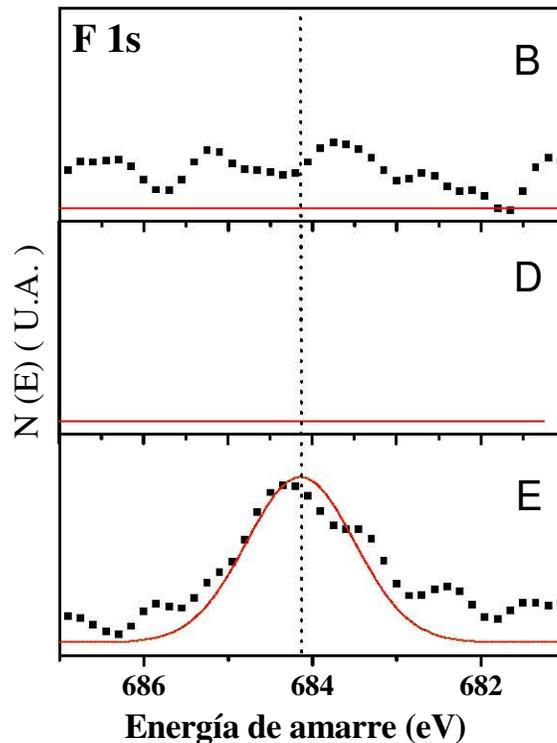


Figura 3.31. Espectros de XPS de alta resolución en la región del orbital 1s de F, determinados para diversas películas de FTO preparadas por rocío pirolítico. A diferencia de la muestra E, en las muestras B y D no se observa la señal correspondiente a F-1s.

Se ha reportado que con la técnica de XPS es muy difícil distinguir los estados de oxidación del Sn que se encuentran en un material, ya que sólo los desplazamientos químicos no son suficientes para propósitos de investigación. Sin embargo, se ha encontrado que la mejor forma de distinguir Sn(II) de Sn(IV) es el análisis de los espectros de XPS en la región de baja energía [195, 273, 274]. En el caso de películas delgadas, también es demasiado difícil observar las modificaciones en la estructura electrónica por efectos del dopaje con F, debido a que se observan muy cortos o nulos desplazamientos por la técnica de XPS. Por lo tanto, en este trabajo también se estudiaron los cambios en la banda de valencia del SnO₂ por efectos de la impurificación con F por medio del análisis de los espectros de XPS de baja energía. En la figura 3.32, se muestran los espectros de XPS de alta resolución determinados a baja energía, en la parte (a) se encuentra una señal pronunciada a 26.16 eV correspondiente a Sn-4d; a más baja energía, no es posible observar ninguna característica, por lo cual, se muestra un acercamiento en la parte (b) para más muestras de

FTO. Como se observó en la región de altas energías (orbitales Sn-3d), no se detecta ningún desplazamiento en las señales ubicadas a 26.16 eV; entonces, sólo se discutirán los efectos en regiones menores a 12 eV (figura 3.32b).

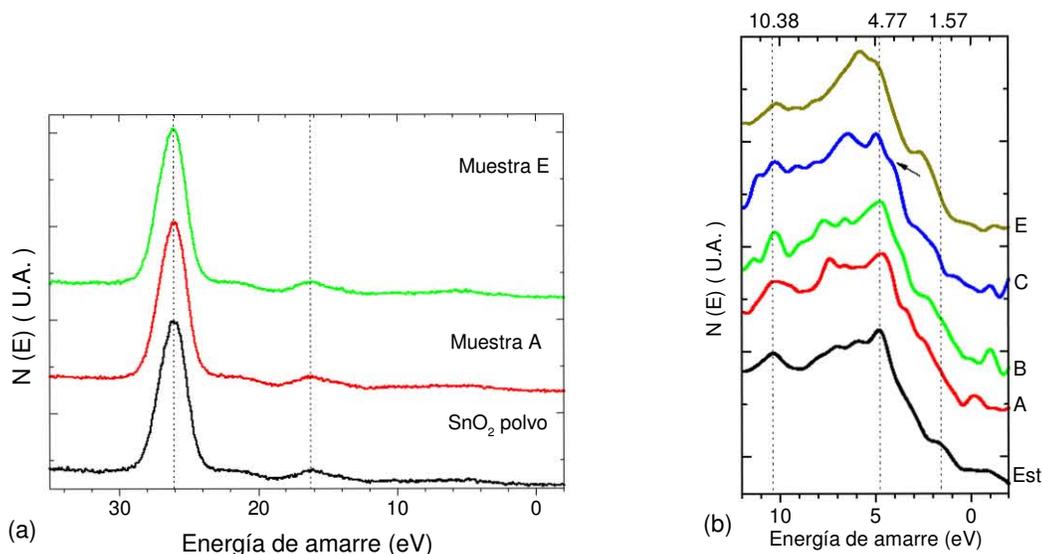


Figura 3.32. Espectro de XPS a baja energía determinados a alta resolución para diversas películas de FTO preparadas por rocío pirolítico.

Para SnO₂ en polvo se encuentran señales parecidas a las reportadas en SnO₂ por Themlin y colaboradores [195], con señales a ~5 eV, correspondientes al orbital 2p del O, que da lugar a la formación del fondo de la banda de valencia, esto está de acuerdo con los cálculos de la estructura de bandas del SnO₂ [252, 253]. Para las muestras A y B, se observa el desplazamiento a bajas energías de esta señal y características similares en el espectro en la región entre 5 y 9 eV. En cambio para las muestras C, D y E se observa grandes cambios en las características de las señales; en la muestra C la señal correspondiente al orbital O-2p se desplaza a más bajas energías (ver flecha en la figura 3.32b) y en la muestra E esta se desplaza a energías más altas con respecto a la muestra C. Entonces, en todas las muestras de FTO, se puede observar un desplazamiento de la banda de valencia de origen O-2p hacia bajas energías; esto se debe al efecto de muchos cuerpos - dispersiones electrón-electrón (*e-e*) y electrón-impureza (*e-i*)- que tiende a desplazar el borde de la banda de valencia hacia energías más cercanas al borde de la banda de conducción [5, 275]. Este efecto lo han reportado en [5 y 6] para películas delgadas de ITO y SnO₂ preparadas por las técnicas de evaporación y CVD respectivamente, utilizando la aproximación de fase aleatoria, pero hasta la fecha no se ha encontrado un reporte que observe este efecto experimentalmente por la técnica de XPS. En la figura 3.33, se observa un diagrama empírico de la estructura de bandas del SnO₂, en el cual se observa la perturbación de las bandas (parte c) por los efectos de dispersión e-e y e-i.

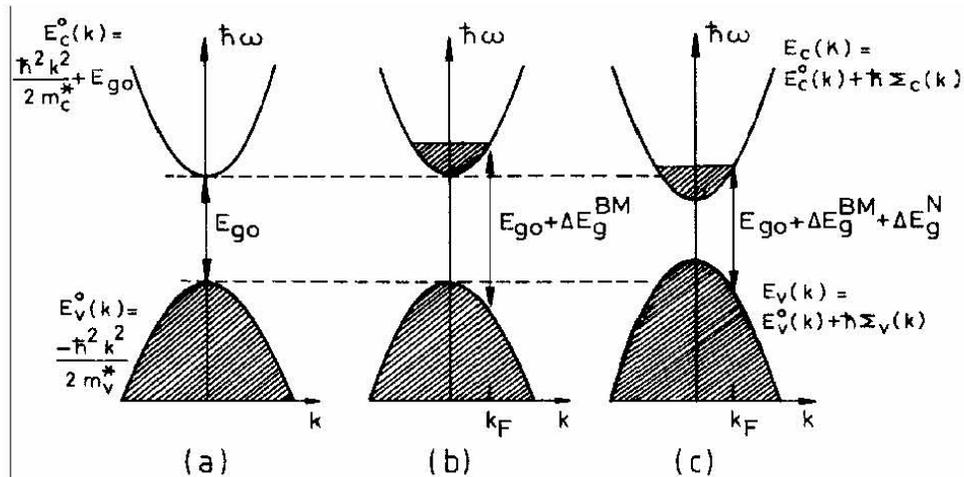


Figura 3.33. Esquema de la estructura de bandas en la aproximación de bandas parabólicas de (a) SnO_2 estequiométrico, donde la amplitud de la banda prohibida es E_{go} . (b) Después de un fuerte dopaje, se asume que sólo tiene el efecto de ensanchamiento de la transición óptica, debido al llenado de los estados más bajos de la banda de conducción, efecto Moss-Burstein. (c) La transición óptica como resultado de las interacciones de muchos cuerpos que compensan parcialmente el ensanchamiento por efecto Moss-Burstein. Las áreas sombreadas representan regiones ocupadas. Tomada de [275].

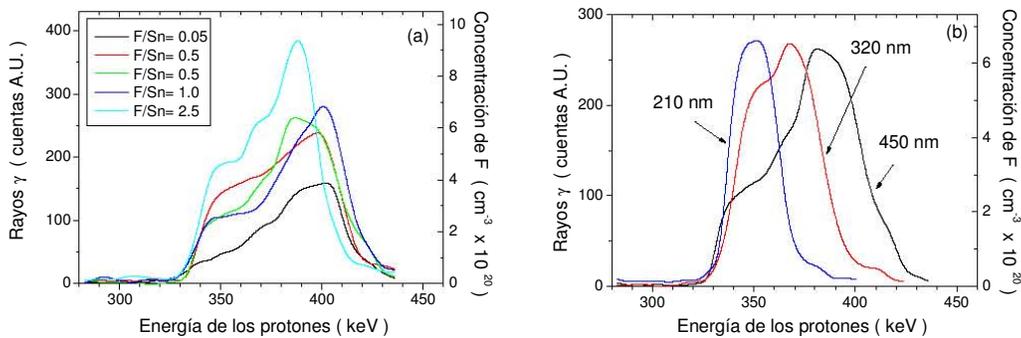


Figura 3.34. Perfiles de concentración determinados por la técnica de RNR para: (a) películas de FTO con espesores de alrededor de 450 nm preparadas con soluciones con distintos contenidos de F. (b) muestras de FTO de la serie C preparadas con distintos espesores. Observar que las energías de los protones incidentes se correlacionan con el espesor de las muestras.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la técnica de reacción nuclear resonante (RNR) es una potente técnica utilizada en la detección de bajas concentraciones de F en películas delgadas de FTO [201-204, 268, 276, 277]. Por ello, se utilizó la técnica de RNR para detectar sólo la concentración de F en las películas de FTO. Con RNR es posible determinar cómo cambia la concentración de F con respecto a la profundidad (ver figura 2.9b). En la figura 3.34, se muestran los perfiles de concentración para distintas muestras de FTO preparadas a 500 °C a partir de soluciones con distinta cantidad de F en solución. En esta figura se puede observar que el contenido de F cercano a la superficie de la película (bajas energías de protones), es menor que la encontrada cercana a la interfaz película/sustrato (energías altas). En la figura 3.34(a), se puede observar que las películas preparadas con soluciones con muy alto contenido de F, la incorporación de F a la película es grande. Además, se observa que para las películas preparadas con soluciones con

concentraciones de flúor intermedias, $F/Sn = 0.5 - 1.0$, la concentración de F en la película es cambia ligeramente. La parte (b) de esta figura muestra los perfiles de concentración de las muestras C etiquetadas en la tabla 3.1; se puede observar, que los máximos de las curvas caen en aproximadamente los mismos valores de concentración para todas las muestras. Sin embargo, las muestras más gruesas muestran menos contenido de F en la zona cercana a la superficie de la película; esto se debe a la evolución de F en la superficie durante el depósito de la película; las películas más gruesas muestran cambios más pronunciados en los perfiles de concentración que las películas más delgadas, debido a que las películas más gruesas permanecen más tiempo a la alta temperatura de depósito, provocando la evaporación de flúor de la superficie.

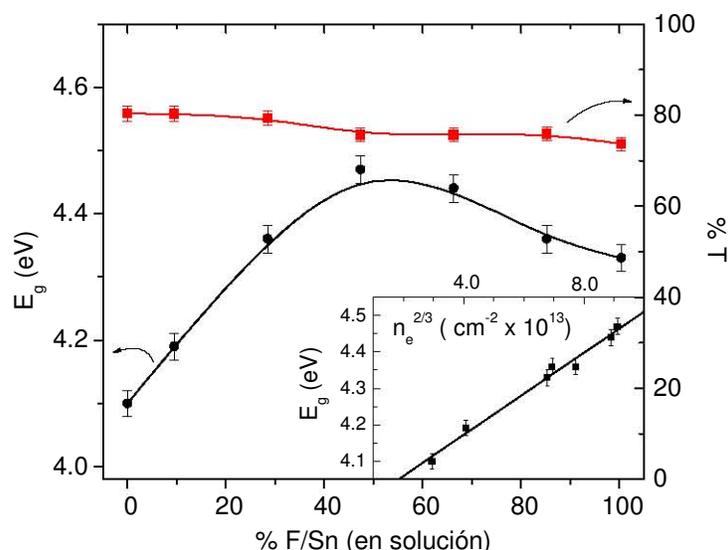


Figura 3.35. Dependencia de las propiedades ópticas de películas de FTO preparadas por rocío pirolítico a partir de soluciones de $SnCl_4$ con distintas proporciones de flúor (F/Sn) a $450^\circ C$.

Tomando en consideración los datos de densidad másica de películas de $SnO_2:F$ determinadas en las referencias [276, 277] (6.1 g/cm^3), se encuentra que el valor promedio de la proporción atómica F/Sn en las muestras C es de 2.8 % para la región de la interfase sustrato/película y de 1.11 % en la superficie de películas gruesas. Estos valores no entran en conflicto con los determinados por diversos autores por la técnica de RNR en películas de FTO, $F/Sn < 3\%$ usando como producto de partida $SnCl_4$ [277], $F/Sn = 0.5 - 1.5 \%$ en FTO preparado a partir de $(CH_3(CH_2)_3)_2Sn(O_2CCF_3)_2$ [278], $F/Sn = 0.5 - 2.8 \%$ en FTO partiendo de $Sn(OCH(CF_3)_2)_4(HNMe_2)_2$ [268], $F/Sn = 2.5 \%$ en FTO utilizando $SnCl_4$ como precursor [204]. Además, se ha utilizado el ataque electroquímico de la película de FTO y posteriormente se utiliza cromatografía de iones para determinar el fluoruro en solución, se han encontrado valores de F/Sn de 1.2 a 3 %. Por último por espectroscopía Auger se encontró una relación F/Sn de 1.1 % en FTO preparado por rocío pirolítico partiendo de $SnCl_4$ [81]. En cambio, para la muestra E, se encontró en la región cercana a la interfase película/sustrato una relación atómica F/Sn de 3.98% y en la superficie de la película se determinó una $F/Sn = 2.25 \%$.

3.4.5.3. Propiedades eléctricas y ópticas

Control manual de temperatura ($T_s = 450^\circ\text{C}$)

Para las películas de FTO preparadas a 450°C , los valores más bajos de ρ se encontraron a F/Sn = 45 % en solución. Se encontró que la resistividad decrece conforme aumenta la concentración de F en la solución de partida debido a la sustitución de F en los sitios del O en la red del SnO_2 , provocando la creación de electrones libres y un decremento en la resistividad eléctrica. Sin embargo, a muy altas concentraciones de F en la solución de partida, la resistividad incrementa debido a la cancelación del efecto de las vacancias de oxígeno dada la sustitución de F y/o a la acumulación de átomos de flúor en las fronteras de grano, provocando la formación de enlaces Sn-F [72]. El incremento en la movilidad en las películas de FTO comparada con la encontrada en películas no dopadas de SnO_2 , se debe al decremento en el potencial en las fronteras de grano, debido a que en el mecanismo de dispersión por impurezas ionizadas la movilidad disminuye con el aumento en la concentración de impurezas.

En la figura 3.35, se muestra la dependencia de la transmitancia óptica promedio en la región del visible y la energía de la transición óptica directa con respecto a la concentración de F en la solución de partida. Se encontró que los valores de transmitancia decrecen conforme aumenta el contenido de F, debido al incremento en la concentración de acarreadores, es decir, existe una relación inversamente proporcional entre la concentración de acarreadores y la transmitancia, (ver ecuaciones 1.43-1.47 y figura 1.11). En la figura 3.35, se muestra que los valores de E_g para películas de FTO sobre sustratos de zafiro varían entre 4.1 y 4.47 eV. Las diferencias en los valores de E_g provienen del efecto Moss-Burstein. En la figura 3.35, también se muestra la dependencia de E_g como una función de $n_e^{2/3}$, se puede observar, que existe una relación lineal entre E_g y $n_e^{2/3}$, es decir, se cumple la relación deducida para el efecto Moss-Burstein ($\Delta E_{MB} = h^2(3\pi^2 n_e)^{2/3}/8\pi m_{cv}^*$), que se explica como sigue.

En 1954 E. Burstein y T.S. Moss explicaron el comportamiento anómalo que relaciona a la absorción óptica fundamental y el contenido de impurezas en el InSb [45, 46]. Si un semiconductor presenta zonas energéticas esféricas, la masa efectiva no varía en distintas direcciones cristalinas. Así, para un electrón en el fondo de la banda de conducción con masa efectiva m^* , la relación entre la energía E y el vector de onda k es:

$$E = \frac{h^2 k^2}{2m^*} \quad (3.10)$$

derivando: $\frac{dE}{dk} = \frac{h^2 k}{m^*}$. Si la densidad de estados permitidos en el espacio k es $\frac{dn}{dk} = 2(4\pi k^2)$, entonces:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{8\pi m^* k}{h^2} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m^* E)^{1/2} \quad (3.11)$$

Integrando, $n_e = \int_0^{\Delta E} f(x) dE = \frac{m^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{2\sqrt{2}}{3} (\Delta E)^{3/2}$; con esta expresión se determina n_e , el

número total de electrones libres en el intervalo de energías ΔE por encima de la banda de conducción. Rearreglando, se tiene que:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (3.12)$$

De esta expresión se observa que la energía aumenta cuando la concentración de electrones libres se incrementa; a esta cantidad se le conoce como efecto Moss-Burstein (ΔE_g^{MB}), éste se asocia con el efecto de llenado (bloqueo) del fondo de la banda de conducción por los electrones de conducción. De la figura 3.33, ΔE_g^{MB} se escribe como:

$$\Delta E_g^{MB} = [E_c^0(k_F) - E_v^0(k_F)] - E_{g0} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_c^*} + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_v^*} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_{vc}^*} \quad (3.13)$$

Donde E_v^0 y E_c^0 son los bordes de las bandas de valencia y de conducción en ausencia de perturbación, E_{g0} es la amplitud de la banda prohibida del semiconductor en estado puro y:

$$m_{vc}^* = \left[\frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*} \right]^{-1} \quad (3.14)$$

es la masa reducida y m_v^* y m_c^* son las masas efectivas en las bandas de valencia y de conducción respectivamente. Despreciando las interacciones electrón-electrón y electrón-impureza, la banda prohibida se expresa como:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\hbar^2}{2m_{vc}^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (3.15)$$

Entonces de la gráfica presentada en la figura 3.35, $E_g(n_e^{2/3})$, se puede determinar la energía del SnO_2 sin dopar (E_{g0}) y también la masa reducida, los datos experimentales se ajusta a una línea recta con la siguiente forma $E_g = 3.947 + 5.633 \times 10^{-15} n_e^{2/3}$. El valor de E_{g0} es de 3.947 eV y el de m_{vc}^* es de 0.648 m_0 . Con este valor, se calcula una masa efectiva en la banda de valencia de $m_v = -0.5943 m_0$, la cual no concuerda con los valores reportados en la literatura ($m_v = m_0$), debido a que no se tomaron en cuenta los efectos de dispersión $e-e$ y $e-i$, caso (b) de la figura 3.33. Estos efectos causan un desplazamiento hacia abajo de la banda de conducción y la banda de valencia se desplaza

hacia arriba, disminuyendo la amplitud de la banda prohibida; este efecto de bandas perturbadas, junto con el de MB se muestran en la figura 3.33c. El efecto de tales interacciones sobre los extremos de las bandas de conducción y de valencia se describen por la perturbación de las bandas, de la siguiente forma:

$$E_v(k, \omega) = E_v^0(k) + \hbar\Sigma_v(k, \omega), \quad E_c(k, \omega) = E_c^0(k) + \hbar\Sigma_c(k, \omega) \quad (3.16)$$

Donde $\hbar\Sigma_v$ y $\hbar\Sigma_c$ son las autoenergías en las bandas de valencia y de conducción, respectivamente. Si se asume que las autoenergías correspondientes a las interacciones $e-e$ y $e-i$ son aditivas, éstas se pueden calcular por separado utilizando la aproximación de fase aleatoria [280]. Sanon y colaboradores [275] calcularon los valores de $\hbar\Sigma_v$ y $\hbar\Sigma_c$ para distintas concentraciones de acarreadores en SnO₂, sus resultados junto con los resultados determinados en esta sección se grafican en la figura 3.36a, donde $\Delta E_g^N = \hbar\Sigma_v(k_F, \omega) - \hbar\Sigma_c(k_F, \omega)$. En la figura 3.36b se comparan los efectos de ensanchamiento de la transición óptica (ΔE_g^{MB}) y el del angostamiento de la banda prohibida por efectos de dispersión (ΔE_g^N), y la diferencia entre ambos efectos (ΔE_g). Por último, en la figura 3.37 se presentan los datos encontrados experimentalmente de E_g en función de la concentración de acarreadores encontrados por efecto Hall y una línea en donde se incluyen ambos efectos, mediante la siguiente ecuación:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{MB} - \Delta E_g^N \quad (3.17)$$

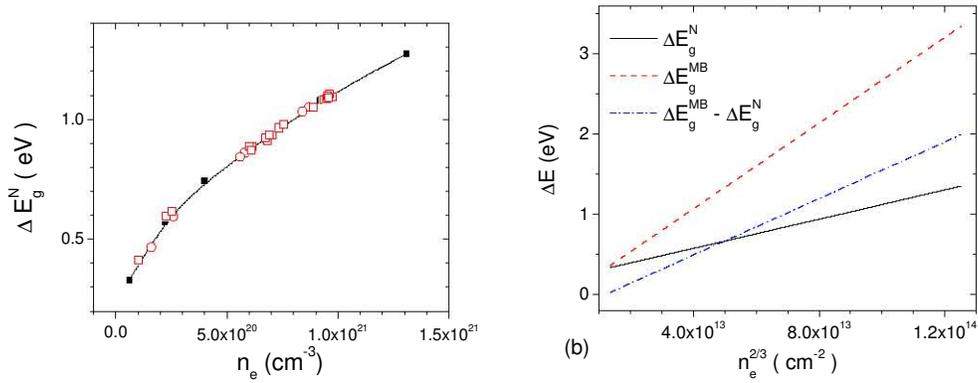


Figura 3.36. (a) Suma de la autoenergías calculadas por Sanon y colaboradores [275] para las interacciones electrón-electrón y electrón-impureza. Los cuadros rellenos representan a los datos experimentales reportados en [275] y los demás símbolos representan a los resultados encontrados en este trabajo. (b) Comparación de los efectos de MB y de muchos cuerpos; como se observa, el efecto MB eleva muy rápidamente la amplitud, y el efecto de muchos cuerpos regula el efecto MB, se ha encontrado que en los OCTs, siempre se combinan ambos efectos, para detalles ver texto.

Para ajustar la curva de la ecuación 3.17, se utilizó un valor de $E_{g0} = 4.1$ eV; los valores de ΔE_g^{MB} se determinaron con $m_{vc}^* = 0.238 m_0$, y para determinar ΔE_g^N se utilizó la aproximación de fase aleatoria reportada en las referencias [275 -280]. En la figura 3.17 se observa que a bajas

concentraciones de acarreadores los datos experimentales se desvían de la curva 3.17; esto se debe a que en la determinación de ésta, se asumió que las masas efectivas de conducción y de valencia son constantes en todo el intervalo de concentraciones de acarreadores, lo cual no es cierto, ya que se ha encontrado teóricamente, por ejemplo en ITO, que las bandas se deforman cuando se incrementa el contenido de impurezas [5, 53, 227].

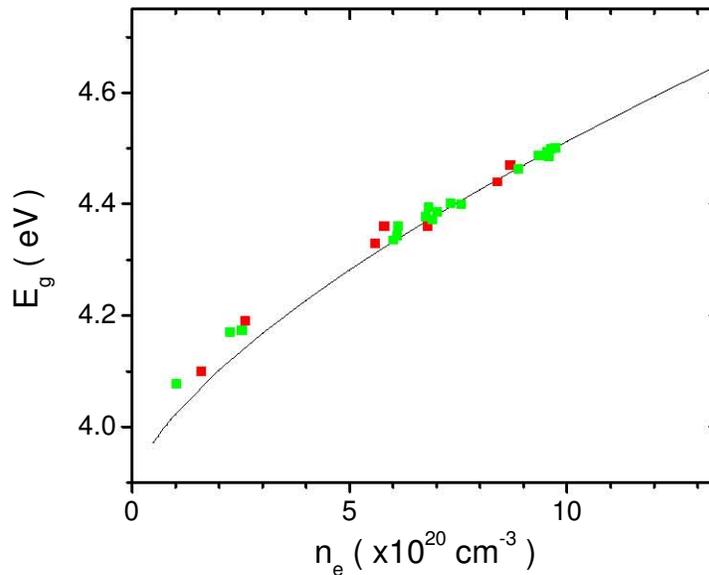


Figura 3.37. Comparación de la energía de transición óptica calculada con la ecuación 3.17 comparados con los datos experimentales.

Control automático de la temperatura ($T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$)

Para las películas de FTO se midieron los espectros de transmitancia con respecto a aire en el intervalo de 300 a 1100 nm de las películas depositadas sobre vidrio y zafiro. En los espectros de transmitancia de FTO sobre vidrio se observó que se transmite más del 75 % de la luz incidente en el intervalo de 400 a 900 nm. Como en el caso de las películas de FTO preparadas a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, se encontró una fuerte dependencia de la concentración de flúor en la solución de partida sobre los valores de E_g , (ver sección anterior). Los valores determinados están en el intervalo de 4.0 a 4.5 eV, mostrando un incremento junto con la concentración de acarreadores, es decir, en FTO existe el efecto Moss-Burnstein combinado con los efectos de muchos cuerpos (dispersiones $e-e$ y $e-i$).

La figura 3.38 muestra la dependencia de ρ , n_e y μ_H de las películas de FTO preparadas a partir de soluciones con distintas concentraciones de flúor. Se observa que la resistividad decrece cuando la concentración de F incrementa en la solución de partida, debido a la sustitución de F por O en la red del SnO_2 . Como se mencionó anteriormente, cada átomo de flúor dona un electrón en la banda de conducción. Sin embargo, la concentración de F determinada por la técnica de RNR ($\sim 6 \times 10^{20}$

cm^{-3}), siempre es más baja que la concentración de electrones determinada por el efecto Hall ($\sim 7\text{-}9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Por lo tanto, con los resultados determinados por estas técnicas se confirma que los acarreadores libres en películas de FTO provienen de la sustitución de F por O y también de las vacancias de oxígeno (como en el caso de películas de SnO_2). Además se encontró que cuando la concentración de flúor en la solución de partida es muy alto $F/\text{Sn} = 2.5$, no existe una correlación entre la alta concentración de F en las películas y la concentración de acarreadores. Esto se debe a que el F se incorpora en las vacancias de oxígeno, provocando que la concentración de electrones disminuya (debido a que una vacancia de oxígeno genera dos electrones de conducción y la sustitución de F sólo genera una) y que la movilidad decrezca debido a la alta cantidad de impurezas, que dan lugar a la formación de nuevos enlaces químicos.

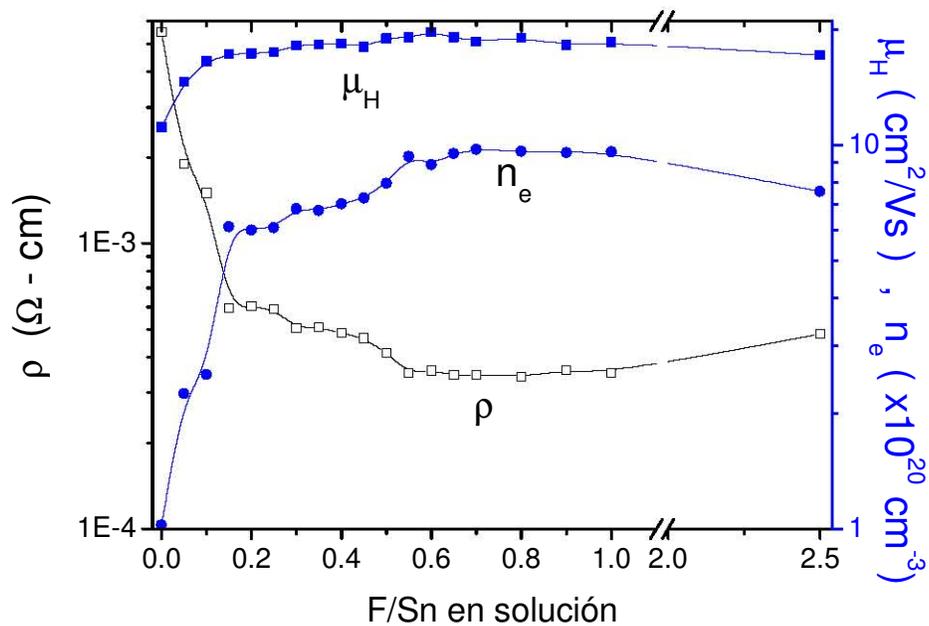


Figura 3.38. Dependencia de las propiedades eléctricas en películas de FTO preparadas por rocío pirolítico a partir de soluciones de SnCl_4 con distintas proporciones de flúor (F/Sn) a 500°C .

Como se observa en la figura 3.38, la muestra preparada a partir de la solución con la más alta concentración de F en solución (muestra E), la resistividad incrementa, debido a que la densidad de acarreadores y la movilidad de Hall presenta valores más bajos que las muestras preparadas con $F/\text{Sn} = 0.5\text{-}1$. La baja concentración de acarreadores encontrada en estas muestras se explicó en el párrafo anterior, pero, ¿porqué se presentan bajas movilidades de Hall?, si en modelo utilizado a lo largo de este capítulo $\mu_H \propto 1/n_e$ (ecuaciones 1.30 y 1.33); es decir, cuando se presentan bajas concentraciones de acarreadores, se deben de presentar altas movilidades de Hall. Además, por lo descrito en la sección correspondiente a las propiedades eléctricas de ITO, la baja movilidad de Hall no puede explicarse por cambios en el potencial en las fronteras de grano o cambios en el tamaño de grano, debido a las altas concentraciones de acarreadores. Entonces, la baja movilidad se debe

explicar con otro mecanismo, por ejemplo, la dispersión por impurezas neutras, que puede deberse a la formación de enlaces Sn-F, que se encontraron por las mediciones de XPS y a la creación de huecos en la superficie encontrados por AFM. Como se observa en la ecuación 1.23, en el mecanismo de dispersión por impurezas neutras, $\mu_H \propto 1/N_n$, donde N_n es la concentración de impurezas neutras; es decir, un incremento en la concentración de impurezas neutras promueve bajas movilidades.

Se observó que existe un decremento en ρ cuando el espesor incrementa, debido a que la movilidad incrementa compensada con un decremento en n_e . Los bajos valores de n_e cuando el espesor incrementa se pueden explicar usando los perfiles de RNR presentados en la figura 3.34b. Por ejemplo, cuando se depositan películas gruesas, se requieren más largos tiempos de depósito, esto promueve que disminuya la incorporación de F a la película, debido a la alta estabilidad de subproductos gaseosos que contienen F, tales como el HF. Como la concentración promedio de F en películas gruesas es menor que en las películas más delgadas, se promueven valores bajos de n_e y esto se comprueba por las mediciones de efecto Hall; debido a que en este tipo de mediciones se obtienen los valores promedio de n_e y μ_H encontrados a lo largo del espesor de las películas. El incremento en μ_H con el espesor, de nuevo, se debe explicar con el modelo descrito por el efecto de las impurezas ionizadas y no por el aumento en el tamaño de grano (se ha encontrado, en este trabajo y en otros reportados en la literatura que el tamaño de grano aumenta junto con el espesor [245, 91]) debido a las altas concentraciones de acarreadores. Como en este mecanismo $\mu_H \propto 1/n_e$; entonces, se obtendrán bajos valores de μ_H cuando se presenten altas concentraciones de acarreadores; entonces como las películas gruesas presentan bajos valores de concentraciones de acarreadores, estas presentaran mayores movilidades que las películas con espesores menores.

CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE UN NUEVO ÓXIDO CONDUCTOR TRANSPARENTE: ÓXIDO DE INDIO DOPADO CON TUNGSTENO

4.1. Introducción

Los elementos que constituyen un óxido conductor transparente presentan algunas características necesarias para que estos materiales sean transparentes a la luz visible y al mismo tiempo conductores. Frecuentemente los sólidos que presentan una banda prohibida amplia están formados por átomos que presentan enlaces con cierta polaridad; este tipo de enlaces existe cuando la diferencia de electronegatividades en los átomos constituyentes es grande. En la figura 4.1, se presenta una gráfica de la energía de banda prohibida en función de la diferencia de electronegatividades entre los átomos que forman a algunos semiconductores binarios, por ejemplo, el GaAs con una diferencia de 0.37, presenta una banda prohibida de 1.52 eV y el óxido de indio con una diferencia de 1.66, presenta una banda prohibida de 3.3 eV, entonces el requerimiento de transparencia se cumple para los compuestos que se forman a partir de átomos con diferencias de electronegatividades grandes (~1.5). Por otro lado, el requerimiento de conductividad es un poco más complejo de explicar; un ejemplo del porqué sólo un reducido tipo de átomos puede formar óxidos conductores transparentes es el siguiente: La estructura más estable del SnO₂ y del TiO₂ es la de tipo rutilo, sin embargo, el SnO₂ es un conductor transparente y el TiO₂ es un semiconductor que presenta baja movilidad, donde los acarreadores son polarones. Esto se debe a que en el SnO₂ los electrones de conducción son de carácter *s* y *p*, que se propagan con altas movilidades; en cambio, en el TiO₂, los electrones de conducción de carácter *d* presentan bajas movilidades [281]. Usando distintas aproximaciones [50, 250], se ha encontrado que la banda de valencia está compuesta principalmente de orbitales O-2*p*, que la banda de conducción consiste de orbitales Sn-5*s* y Sn-5*p* y que el fondo de la banda de conducción es 90% tipo *s*. La baja movilidad en TiO₂ se debe a que la masa efectiva de los electrones es más grande que en el SnO₂, debido a la naturaleza de los orbitales *d*. La mayor masa efectiva hace que la interacción electrón-fonón se incremente junto con la resistividad.

Los mejores óxidos conductores transparentes son compuestos que están formados con cationes metálicos que tienen la capa *d* llena y presentan una estructura electrónica de la forma $nd^{10}(n-1)s^0np^0$. Si se introduce un catión con la capa *d* semillena, es posible que ocurran transiciones *d-d*, las cuales provocan absorción óptica en la región visible del espectro electromagnético. Por ello en el diseño de nuevos conductores transparentes se deben de evitar compuestos de metales que tengan semipoblados los orbitales tipo *d*. Como se mencionó anteriormente, los cationes que cumplen tal condición son los metales pesados del bloque *p*; los óxidos de estos metales se pueden utilizar como matriz en dopajes sustitucionales. Además de los cationes tales como Cd²⁺, In³⁺, Sn⁴⁺, Zn²⁺ y Sb⁵⁺, algunos cationes de metales de transición presentan dicha configuración electrónica. Entre los

cationes de metales de transición que se han empleado satisfactoriamente en el dopaje sustitucional de algunos OCTs, tales como el óxido de indio, se encuentran el Ti^{4+} [121], Zr^{4+} [68], Mo^{6+} [17, 106, 282], V^{5+} [283, 284], Y^{3+} y Sc^{3+} [285]; los cuales presentan una configuración electrónica de capa cerrada. Además, de la configuración electrónica, los cationes sustituyentes en la matriz del óxido conductor transparente deben de tener un radio iónico menor y un estado de oxidación mayor que los cationes de la matriz. Por ello se deben seleccionar cuidadosamente los cationes dopantes en un óxido conductor transparente. Además, se han utilizado como impurezas iones de metales de transición con los orbitales d parcialmente llenos, con la idea de crear un nuevo tipo de electrónica, llamada espintrónica. A diferencia de la electrónica tradicional, que sólo utiliza la carga de los electrones para almacenar, transmitir y procesar información; la espintrónica utiliza el espín del electrón como un medio de información adicional. Así, combinando dos estados de carga (representados por 0 y 1) y dos posibles estados de espín (arriba y abajo), los dispositivos espintrónicos son capaces de utilizar cubits (bits cuánticos) que tienen cuatro posibles estados [286]. Con esta idea se planea construir nuevos dispositivos, tales como diodos emisores de luz basados en el espín, transistores de efecto de campo y memorias magnéticas de acceso aleatorio [286]. El concepto más interesante en este campo, es adaptar esta tecnología en los óxidos conductores transparentes, lo que daría lugar a la espintrónica invisible. Entre los elementos utilizados como impurezas en OCTs tales como ITO e In_2O_3 , se encuentran el Cr^{2+} , Cr^{3+} [287] Mn^{3+} [288] y Fe^{3+} [225].

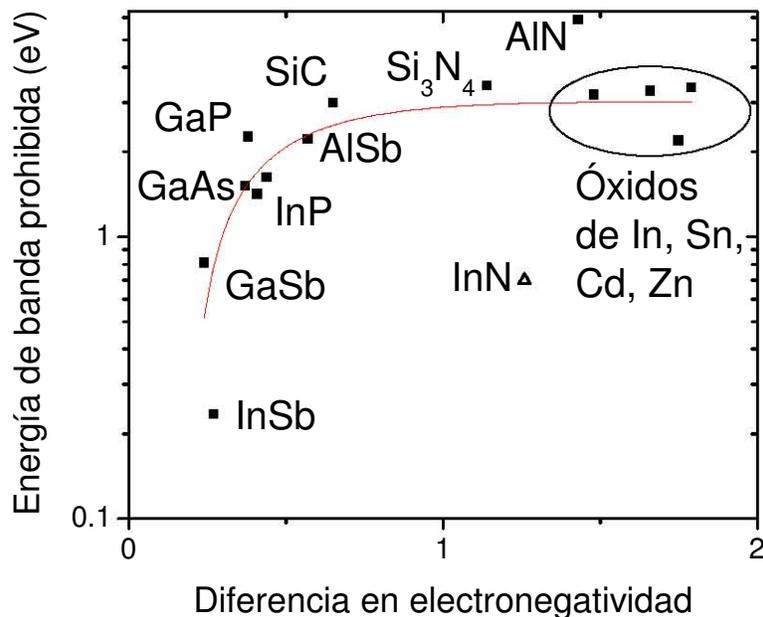


Figura 4.1. Energía de banda prohibida en función de la diferencia de electronegatividad de los átomos constituyentes para algunos semiconductores binarios.

En la tabla 4.1 se presentan las propiedades de algunos cationes de metales de transición que pueden utilizarse y se han utilizado como dopantes en el hasta ahora el óxido conductor transparente con mejores propiedades optoelectrónicas, es decir el óxido de indio. Además, entre los impurificantes que no son metales de transición utilizados satisfactoriamente, se encuentran: el flúor [67, 237-238] y antimonio [239, 240].

Tabla 4.1. Cationes de metales de transición utilizados y que posiblemente se puedan usar como dopantes en óxido de indio.

Elemento	Estado de oxidación	Radio iónico (pm)	Configuración electrónica del ion	Resistividad alcanzada (Ω -cm)	Referencia
Ti	4	74.5	[Ar] $4s^0 3d^0$	4×10^{-4}	[121]
Zr	4	86	[Kr] $5s^0 4d^0$	4.5×10^{-4}	[68]
Mo	6	73	[Kr] $5s^0 4d^0$	1.7×10^{-4}	[17]
V	5	68	[Ar] $4s^0 3d^0$	$1.6 \times 10^{-4*}$	[283]
Mn	3	72	[Ar] $4s^2 3d^2$	3×10^{-4}	[288]
Cr	2, 3	87, 75.5	[Ar] $4s^2 3d^{2-1}$	1.4×10^{-4}	[287]
Y	3	104	[Kr] $4s^0 3d^0$	$9 \times 10^{-4*}$	[285]
Sc	3	88.5	[Ar] $4s^0 3d^0$	$4 \times 10^{-4*}$	[285]
Fe	3	78.5	[Ar] $4s^2 3d^3$	-	[225]
W	6	74	[Xe] $6s^0 4f^{14} 5d^0$	-	-

*Codopajes con estaño.

El ion más utilizado en la matriz de óxido de indio es el Sn^{4+} , que presenta un radio iónico de 83 pm; éste cumple con el primer requisito que es un radio iónico más pequeño que el ion In^{3+} , el cual presenta un radio de 94 pm en la estructura del In_2O_3 . Como se observa en la tabla 4.1, todos los iones cumplen con este requerimiento, a excepción del Y, el cual en la forma de Y_2O_3 forma una solución sólida con el In_2O_3 ; en el caso del Sc, también se forma una solución sólida entre los óxidos. El segundo requisito en el dopaje tipo n, es que el ion de la impureza presente un estado de oxidación mayor que el del In; de nuevo, todos los iones presentados en la tabla 1, presentan estados de oxidación más altos que el del In, a excepción del Y, Sc y Fe. De acuerdo a lo descrito, el W^{6+} cumple con los principales requerimientos para ser una buena impureza donadora en el óxido de indio. Por lo tanto, en este trabajo se preparó el óxido de indio dopado con tungsteno, llamado a lo largo de este trabajo IWO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{W}$), siguiendo la tendencia en la formación de los acrónimos, tales como ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), IMO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$), etc.

En el caso de la sustitución de Sn por In en In_2O_3 , sólo se creará un electrón libre en la banda de conducción, porque la diferencia de valencias entre estos elementos es de uno. Entonces, la sustitución del indio por elementos de más alta valencia que el Sn, tendría más ventajas en la conducción tipo n, ya que al introducir sólo un átomo de impureza, por ejemplo de W, se crearían tres electrones libres en la banda de conducción y no sólo uno como en el caso del Sn. Este método empírico se ha utilizado en el desarrollo de nuevos óxidos conductores transparentes, tales como el óxido de indio dopado con molibdeno y el óxido de zinc dopado con vanadio [289]. Siguiendo esta idea y este tipo de trabajos, este capítulo se enfocará en la síntesis, caracterización y estudio de este

nuevo conductor transparente. El objetivo básico de este tipo de sustituciones es crear OCTs con altas movilidades de portadores y similares concentraciones de electrones que las encontradas en ITO, todo esto, utilizando bajas concentraciones de impurezas. Este objetivo se ha logrado en la preparación de óxido de indio dopado con molibdeno [17, 106, 282], en estos trabajos se ha encontrado que películas delgadas de IMO sobre sustratos de vidrio y óxido de zirconio estabilizado con itrio, preparadas por las técnicas de evaporación térmica reactiva, espurreo catódico y pulsos láser, con concentraciones de impurezas que van desde 2 a 4 %, presentan movilidades más altas que las encontradas en ITO. Los valores más altos en ITO son de alrededor de 45 cm²/Vs y los encontrados en IMO están alrededor de 40 cm²/Vs para altas concentraciones de impurezas, alcanzando valores desde 100 hasta 150 cm²/Vs cuando se utilizan bajas concentraciones de impurezas (~ 2%) [17, 106, 282].

En el capítulo 1 y 3 se observó que en los óxidos conductores transparentes, las teorías desarrolladas para distintos semiconductores tales como Si y Ge, también sirven para explicar las propiedades eléctricas de los OCTs; se mostró que en algunos casos, éstas funcionan de manera cualitativa y hasta cuantitativamente. Se observó que en películas de ITO y FTO bien cristalizadas y con altas concentraciones de electrones ($\geq 1 \times 10^{20}$ cm⁻³), el mecanismo de dispersión dominante es el de las impurezas ionizadas; las películas que presentan estas características son las más adecuadas para el uso en distintas aplicaciones que requieren alta transparencia y alta conductividad. Si suponemos que para las películas de IWO o IMO, también el mecanismo de impurezas ionizadas es el dominante, entonces podemos usar la teoría de Brooks-Herring; la fórmula (1.30), se reescribe por claridad:

$$\mu_{BH} = \left(\frac{2}{m^*} \right)^{1/2} \frac{(\epsilon\epsilon_0)^2 E_F^{3/2}}{\pi q^3 N_i f(x)} = 8.991 \times 10^{46} \frac{\epsilon^2 E_F^{3/2}}{Z^2 f_m N_i f(x)} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right] \quad (4.1)$$

Para alcanzar una concentración de electrones de 1×10^{20} cm⁻³ en ITO, se requiere la misma cantidad de impurezas donadoras (Sn); en el caso de IMO o IWO, se requerirá de sólo un tercio de este valor para obtener la misma concentración de electrones libres. Si se sustituyen estos valores en la ecuación 4.1, se observará que para el caso de ITO se obtiene una movilidad de 17.4 cm²/Vs y para IMO o IWO se obtiene de 5.8 cm²/Vs. Entonces utilizando la idea empírica de que menor cantidad de impurezas provocará que la movilidad aumente, manteniendo una alta concentración de electrones no funciona desde el punto de vista de la teoría de Brooks-Herring para la dispersión de impurezas ionizadas; se llega a similares conclusiones utilizando las teorías de Conwell-Weisskopf o la de Gerlach-Groose. A partir de este razonamiento, se concluye que no es adecuado utilizar impurezas con altas valencias, porque se obtendrían más bajas movilidades que las obtenidas utilizando dopantes con valencias bajas. Entonces el uso de estas teorías contradicen los resultados experimentales obtenidos en IMO por distintos investigadores [17, 106, 282], en los que se reportan movilidades más altas que las reportadas en ITO.

El objetivo de este capítulo es la obtención y el estudio de un nuevo óxido conductor transparente, observando la validez del uso de las teorías utilizadas en los óxidos conductores clásicos tales como el In_2O_3 y SnO_2 .

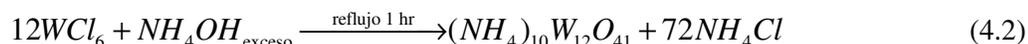
4.2. Detalles experimentales

Para preparar una película delgada por el método de rocío pirolítico que contenga más de un metal, se debe de más de un compuesto metálico, para el caso de la preparación de ITO, se utilizaron los cloruros de indio (III) y de estaño (IV), ambos son solubles en etanol y se estabilizan fácilmente las soluciones agregando un poco de ácido clorhídrico. En el proceso de rocío pirolítico se requiere partir de una solución, y en el caso de ITO no existió ningún problema, porque ambos iones son solubles en el mismo solvente (etanol) y la solución que contiene ambos iones (In^{3+} y Sn^{4+}) es estable. En el caso de la preparación de un conductor en el que dos de los precursores no sean solubles en el mismo solvente, se pueden utilizar dos boquillas rociadoras, pero la principal desventaja que se presenta, son los problemas de inhomogeneidad en la composición de la película. Otra forma de atacar el problema de preparar IWO es buscar compuestos de tungsteno que sean solubles en etanol; se podría empezar con los cloruros, los cuales son solubles, pero la solución es bastante inestable, ya que al querer estabilizar la solución con ácido clorhídrico se forman algunos precipitados, que posiblemente sean de distintos ácidos tungsticos [290], los cuales pueden presentar distintas estructuras, tales como H_2WO_4 , $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ o puede darse la formación hasta de WO_3 [290]. Dada la dificultad, se deben de utilizar otras alternativas de precursores de tungsteno, por ejemplo las utilizadas en la preparación de películas de óxido de tungsteno.

Las películas de óxido de tungsteno son muy utilizadas en la fabricación de dispositivos electrocrómicos; éstas frecuentemente se preparan a partir de tungstanoato de amonio, que se prepara a partir de WO_3 y NH_4OH en solución acuosa [291-293]; metatungstanoato de amonio en agua [294]; WCl_6 disuelto en N-N dimetil formamida [295, 296], WCl_6 en una mezcla de agua : etanol 50 : 50, desgraciadamente no toman en cuenta la estabilidad de la solución [297-299] y a partir de una solución de tungstanoato de sodio que pasa a través de una resina de intercambio iónico, para formar un gel de ácido politungstico [300, 301].

Como el tungsteno forma complejos fácilmente con ligantes que contienen nitrógeno, se decidió preparar un complejo de coordinación partiendo de WCl_6 y NH_4OH . Este precursor se preparó a partir de una solución 0.015 M de WCl_6 en una solución acuosa 1.5 M de hidróxido de amonio. El WCl_6 es difícil de disolver en la solución 1.5 M de NH_4OH , por ello se adicionó directamente a la solución concentrada de NH_4OH (28.3%); éste se debe de adicionar lentamente, porque se lleva a cabo una reacción endotérmica violenta; por medio de los varios cambios de coloración en la solución, se puede deducir que existe la formación de aniones poliméricos en distintos pasos, dando lugar primeramente a la formación de iones del tipo WO_4^{2-} , los cuales se han encontrado en soluciones fuertemente básicas [302], que posteriormente se polimerizan, dando lugar a la

formación de polímeros del tipo de los metatungstatos, el cual presenta la siguiente fórmula $(NH_4)_2W_4O_{13}$. El polímero formado a través de esta reacción es poco soluble en solución acuosa [303], por ello se diluye y se pone a reflujo por una hora. Durante el reflujo existen distintos cambios en la coloración, finalizando en un complejo incoloro que es estable y permanece en solución a condiciones ambientales por más de una semana. Aunque no es el objetivo de este trabajo el caracterizar complejos en solución y a sabiendas de que la química del tungsteno es compleja [290, 302-308], basándose en la literatura se propone la reacción total de la siguiente forma:



El compuesto del lado derecho de la ecuación 4.2 será nuestro compuesto de partida en la síntesis de películas delgadas de IWO; éste es conocido como paratungstato y es altamente soluble en solución acuosa [303]. Como en el caso de las películas de ITO, el precursor de indio es el $InCl_3$ disuelto en etanol:HCl (conc.) 100:5 en volumen a una concentración 0.27 M. Las relaciones atómicas % W/(In + W) utilizadas en la preparación de las películas de IWO, se muestran en la tabla 4.2. En todos los casos se utilizaron 15 ml de $InCl_3$ 0.27 M y se llevaron a 45 ml, obteniéndose una concentración total [In + W] de estas soluciones que varía desde 0.091 a 0.1 M.

Tabla 4.2. Relaciones atómicas utilizadas en la preparación de las películas de IWO.		
Muestra	Volumen de solución precursora de W 0.015 M (ml)	% W en solución
A	2	0.7
B	5	1.8
C	10	3.6
D	15	5.3
E	20	6.9
F	25	8.5
G	30	10

Las soluciones de la tabla 4.2 se rocían sobre sustratos de silicio y vidrio en el sistema presentado para el depósito de ITO, manteniendo una temperatura de sustrato de 525 °C y las condiciones de distancia boquilla-sustrato, presión de gas acarreador y flujos de solución optimizados para el depósito de ITO. Las técnicas que se utilizaron para caracterizar las películas obtenidas son las que se describieron en el capítulo 2.

4.3. Resultados

4.3.1. Estructura

En la figura 4.2 se presenta el patrón de difracción de rayos X de una película de WO_3 preparada a partir del precursor preparado mediante la reacción 4.2. Se observa como en el caso de otros precursores [291-296] una estructura policristalina con residuos amorfos, con reflexiones

correspondientes a distintas fases de óxido de tungsteno, tal como el WO_3 y el subóxido W_5O_{14} ; los subóxidos algunas veces se presentan en las películas delgadas de WO_3 preparadas por distintas técnicas [309]; en la técnica de rocío pirolítico la presencia de estas fases se debe al efecto reductor del etanol. En cambio cuando se utiliza el precursor tradicional (WCl_6 en dimetilformamida), se obtiene sólo la fase de WO_3 , debido a que no se utiliza etanol en el proceso de rocío pirolítico. Comparando ambos patrones de XRD normalizados, se observa que se obtiene mayor residuo amorfo cuando se utiliza el precursor 4.2, que cuando se utiliza WCl_6 ; esto podría tener ventajas en la fabricación de WO_3 para su uso en dispositivos electrocrómicos, debido a que se ha encontrado que los residuos amorfos proveen a la película de una mayor eficiencia en los cambios de coloración cuando se introduce o se extrae carga [295, 309].

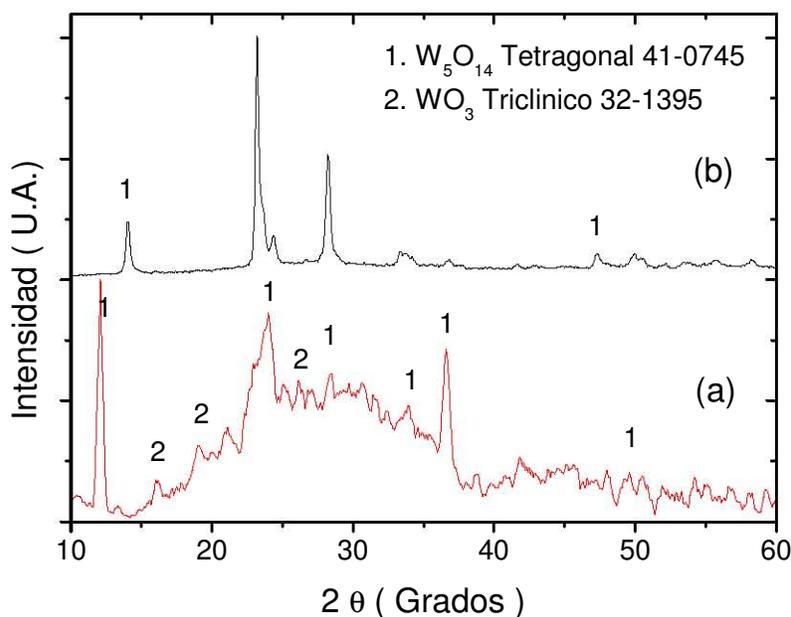


Figura 4.2. Patrones de difracción de RX de películas de óxido de tungsteno preparadas por la técnica de rocío pirolítico (a) a partir del precursor preparado en este trabajo y (b) a partir de WCl_6 en dimetil formamida.

En la figura 4.3 se presentan los patrones de difracción de rayos X de películas de IWO con distintos grados de dopaje comparados con el patrón XRD de una película de In_2O_3 preparada a la misma temperatura de sustrato ($525\text{ }^\circ\text{C}$), en todos los casos se observó la presencia de la estructura cúbica tipo bixbita característica del In_2O_3 . Salvo algunos cambios en la intensidad de la reflexión (400) por efectos del espesor (ver figura 4.3b), es difícil observar a partir de los patrones de difracción de RX modificaciones en la estructura del óxido de indio al aumentar la cantidad de tungsteno en la solución de partida. Utilizando la ecuación de Scherrer para la reflexión (222) se encontró que los tamaños de grano oscilan entre 20 y 30 nm para las películas de IWO e In_2O_3 , con ninguna tendencia al aumentar la cantidad de tungsteno. Sólo en la muestra G correspondiente a

10% de W en la solución de partida, se observa la señal (222) más ancha que las encontradas a más bajas impurificaciones, y esto se debe a que el tamaño de grano disminuye.

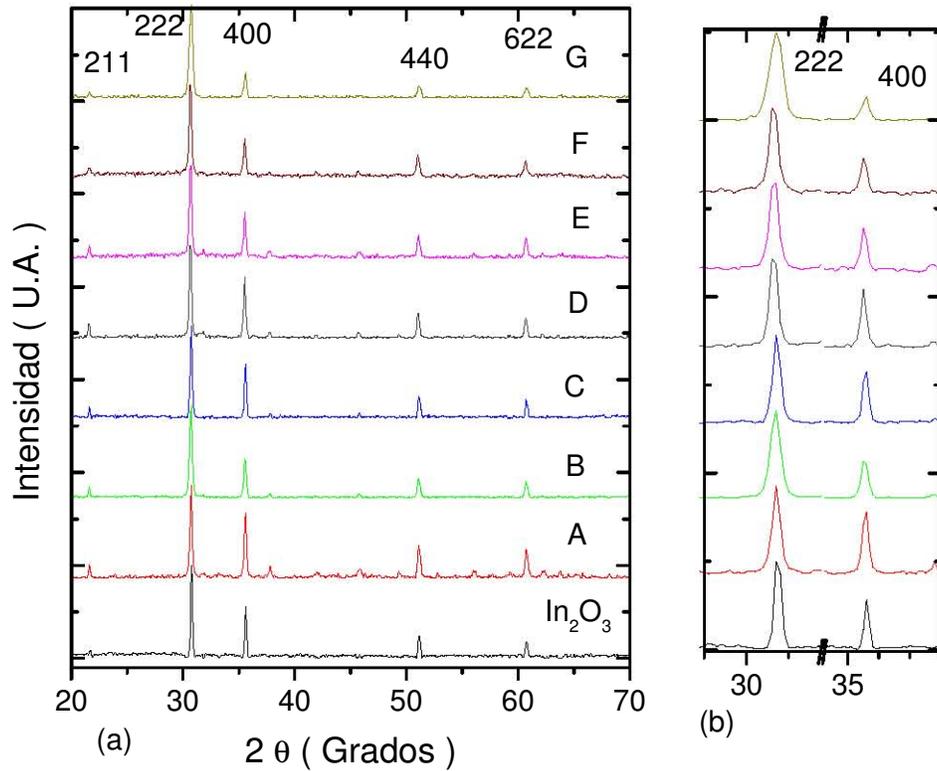


Figura 4.3. Patrones de difracción de RX de películas de IWO con distintos grados de impurificación.

Tabla 4.3. Rugosidades promedio determinadas por obtenidas por fuerza atómica en imágenes de 5×5 μm de películas de IWO con distintas cantidades de W.

Muestra	Rugosidad (nm)
A	17.3
B	19.8
C	22.9
D	22.1
E	27.3
G	36.6

En la figura 4.4 se presentan las imágenes de AFM de la superficie de las películas de IWO preparadas con distintas cantidades de tungsteno. Se observa que para las películas A, B, C y D la superficie es suave y para los más altos grados de impurificación la superficie presenta muchos conglomerados que oscilan en tamaño, desde aproximadamente 100 nm hasta de 1 μm (ver

imágenes de las muestras E y G). Además, se observa que las muestras C y D, con un grado intermedio de impurificación ya presentan este tipo de conglomerados; entonces este tipo de estructuras se deben a la incorporación de tungsteno a la solución de partida, el cual promueve posiblemente la reacción en fase homogénea de los precursores, favoreciendo así la formación de polvo de tamaño nanométrico, y este cae sobre la superficie del sustrato dando lugar a la formación de este tipo de estructuras. De forma numérica, en la tabla 4.3 se presentan las rugosidades promedio de las superficies de las películas de IWO, obtenidas a distintas ampliaciones de las imágenes. De esta tabla, se observa que la rugosidad aumenta con el contenido de W en la solución de partida.

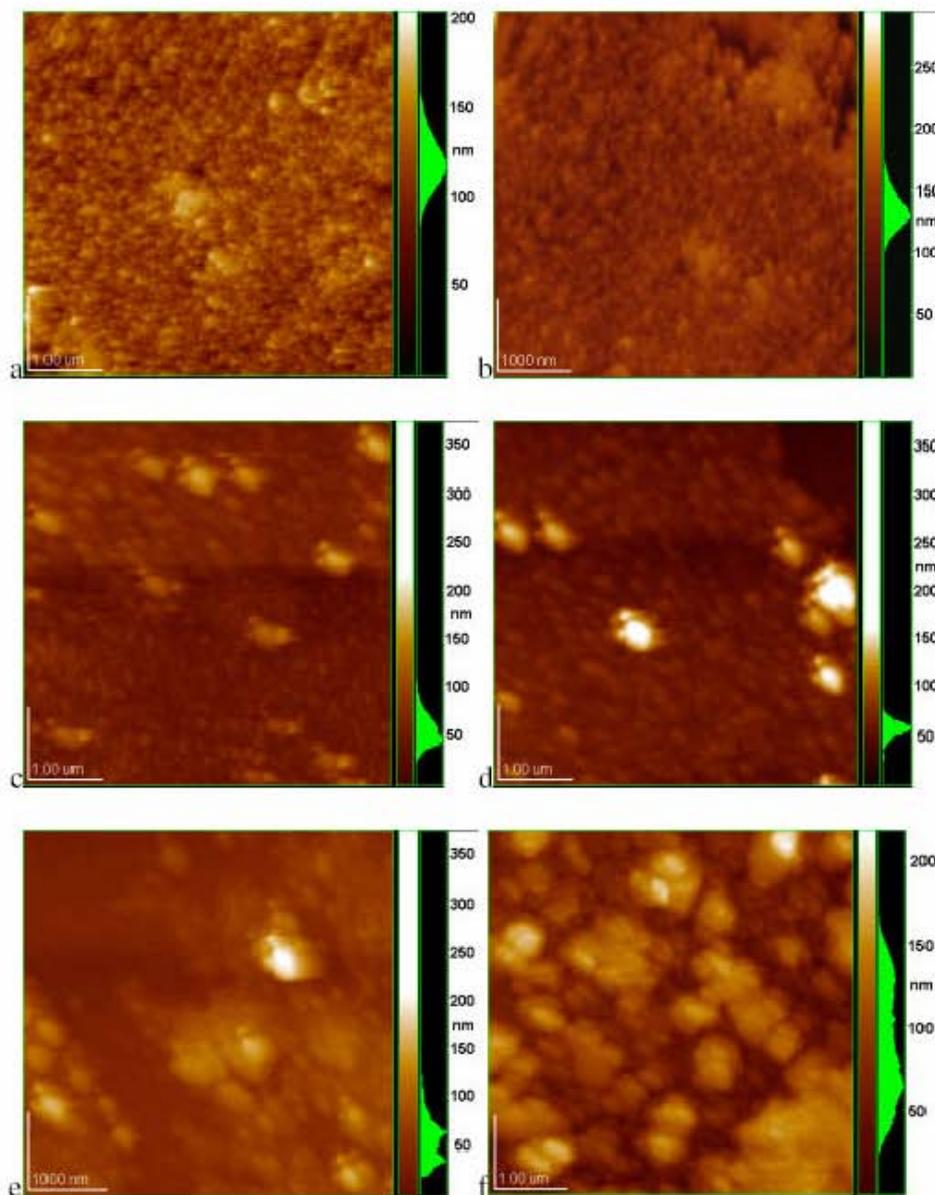


Figura 4.4. Imágenes de $5 \times 5 \mu\text{m}$ obtenidas por AFM de películas de IWO con distintos grados de impurificación, para las muestras (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) G.

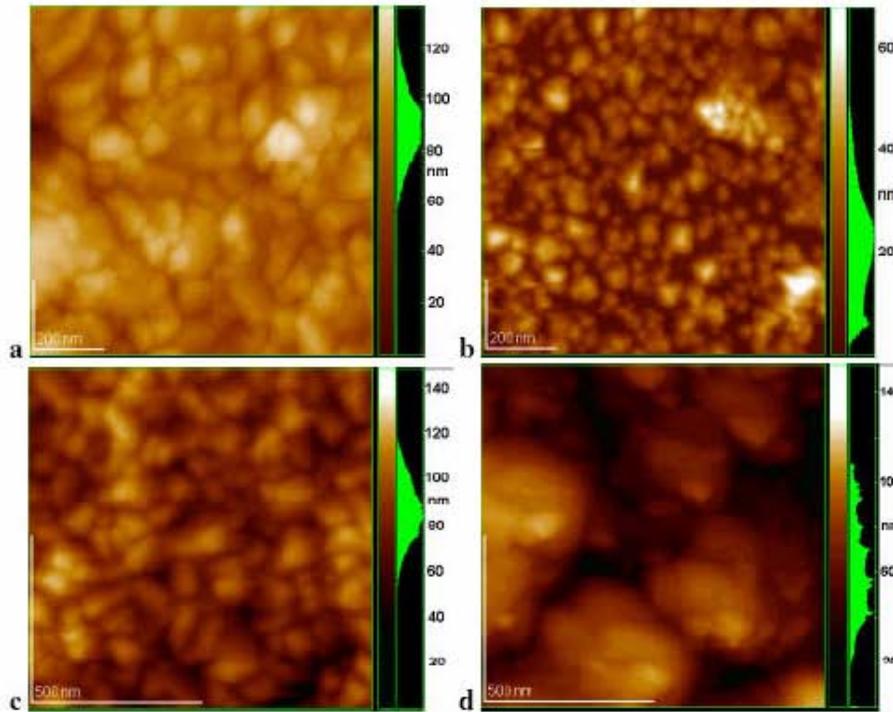


Figura 4.5. Imágenes de $1 \times 1 \mu\text{m}$ obtenidas por AFM de películas de IWO con distintos grados de impurificación, para las muestras (a) A, (b) B, (c) D y (d) G.

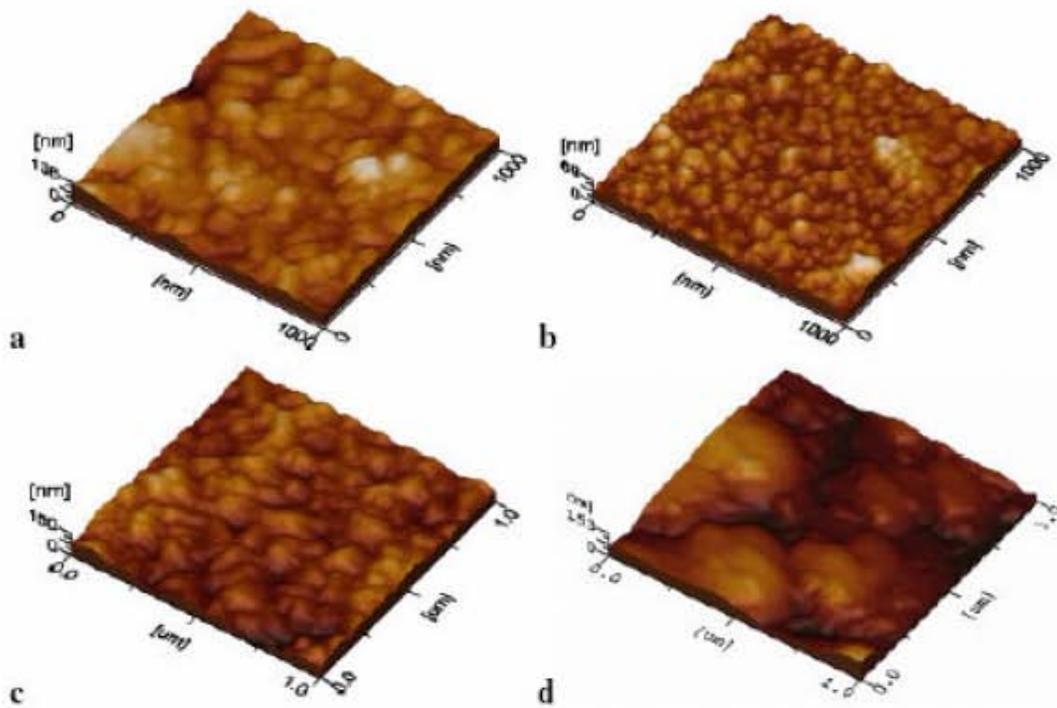


Figura 4.6. Versión 3D de las imágenes de $1 \times 1 \mu\text{m}$ obtenidas por AFM de películas de IWO con distintos grados de impurificación, para las muestras (a) A, (b) B, (c) D y (d) G.

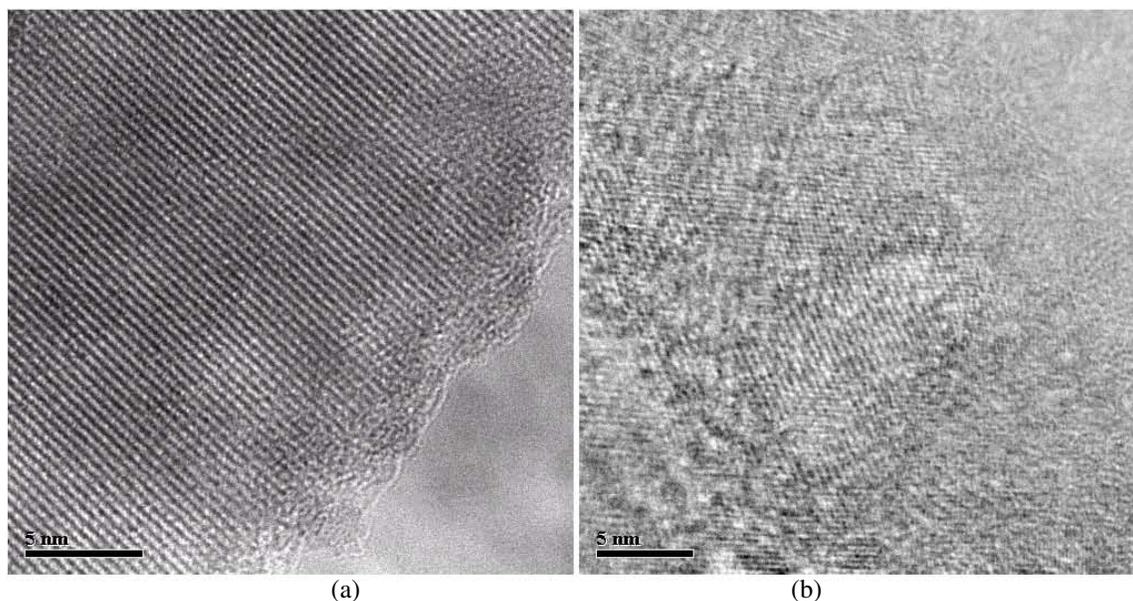


Figura 4.7. Imágenes de la red de películas de IWO para las muestras (a) D y (b) G.

En las figuras 4.5 y 4.6, se observa superficie de las muestras de IWO a una mayor amplificación, sólo para las muestras A, B, D y G. Para la muestra A se observan tamaños de partícula de alrededor de 50 a 100 nm con formas circulares; para la muestra B se determinaron tamaños de partícula menores que los encontrados en la muestra A, éstos se encuentran en el intervalo de 30 a 60 nm; además, la distribución de alturas de las partículas (escala de colores ubicada en el extremo de cada figura) es muy distinta; para la muestra A se presenta un máximo a 90 nm y para la muestra B se encuentra a 25 nm. Para la muestra D se muestran conglomerados comparables con los encontrados en la muestra A, con una distribución de alturas similar. En cambio para la muestras con alto contenido de W en la solución de partida (muestra G), se observan conglomerados de aproximadamente 100-200 nm, los cuales se han atribuido a la formación de nanopulvos en fase homogénea que posteriormente se incorporan a la película.

En la figura 4.7 se presentan las imágenes de la red del IWO obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución para dos muestras extremas, la de más baja resistividad (muestra D) y la que se preparó con un alto contenido de W en la solución de partida (muestra G). En ambos casos, al igual que por difracción de RX, se observan las distancias interplanares características de la estructura cúbica del In_2O_3 . Ningún residuo cristalino de WO_3 se observó en ambas muestras, en el caso de la muestra D, fue posible en condiciones de alta resolución obtener imágenes con filtro de energía, las cuales se presentan en la figura 4.8; en esta figura se observan distintas tonalidades, las zonas más claras representan los lugares en los que se encuentra los átomos de W, como en casi toda la figura se observan zonas claras, entonces es posible concluir que los átomos de tungsteno se encuentran aleatoriamente distribuidos en la matriz de óxido de indio, es decir, para esta muestra se obtuvieron las condiciones de un dopaje sustitucional. Para el caso de la muestra G, no fue posible realizar el filtro de energía a resolución atómica, pero con imágenes con menor amplificación se observó que existen acumulaciones de W en las fronteras de grano; como no se observa por medio

de imágenes de la red la estructura policristalina de algún óxido de tungsteno, se concluye que éste se encuentra en forma amorfa y rodea a los granos de In_2O_3 dopados con tungsteno (ver figura 4.8).

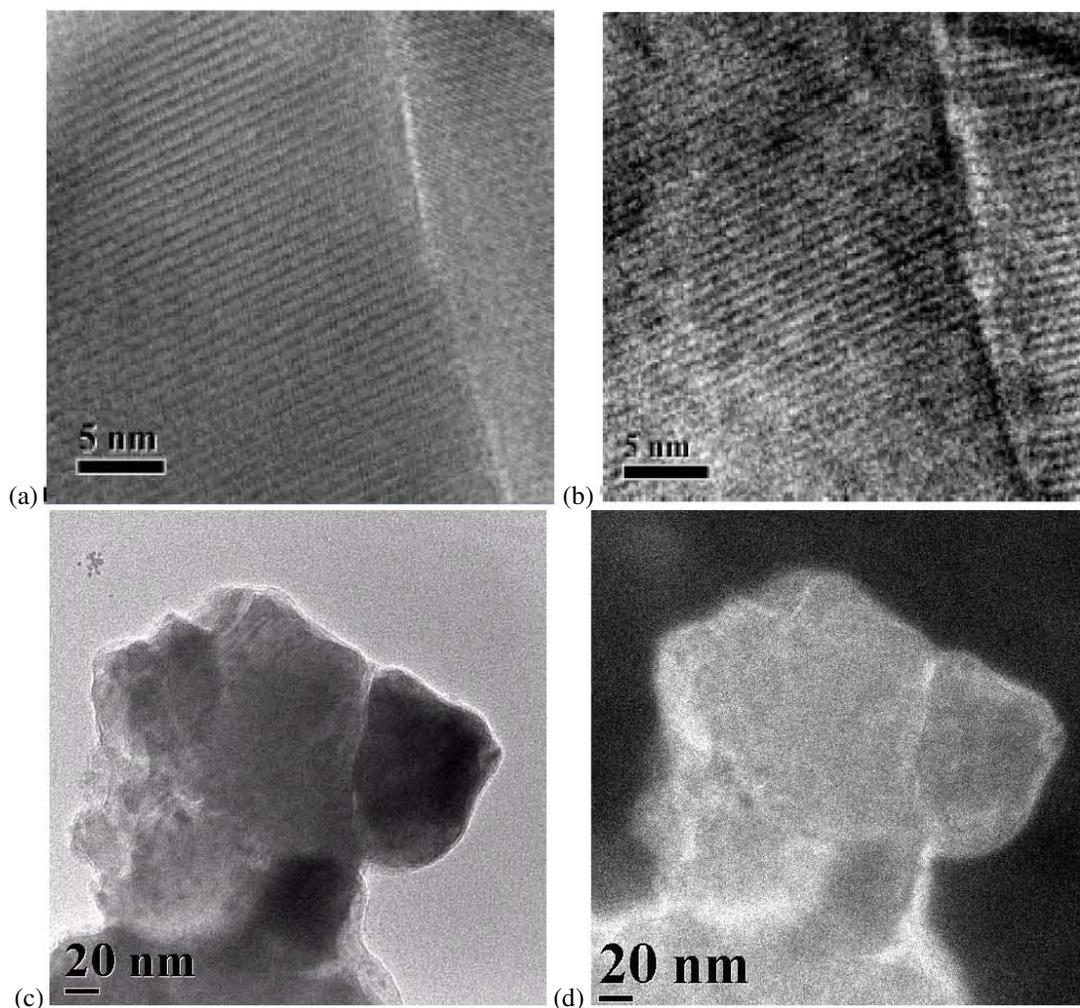


Figura 4.8. Imágenes sin (partes a y c) y con (partes b y d) filtro de energía de las muestras D (partes a y b) y G (partes c y d); en la muestra G, en las zonas claras se relacionan con acumulaciones de óxidos de tungsteno en las fronteras de grano del In_2O_3 .

4.3.2. Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

Para determinar la composición de las películas de IWO, en un inicio se utilizó la técnica de EDX, la cual no fue adecuada para este tipo de estudios, debido al traslape de la señal más fuerte de W con la señal de Si proveniente del sustrato. En cambio como XPS es una técnica para el estudio de superficies, es más adecuada para determinar la concentración de las películas delgadas sin que intervenga el sustrato. En la figura 4.9, se observa un espectro de XPS determinado a baja resolución (determinados a intervalos de 0.5 eV), en los cuales se pueden identificar fácilmente las señales provenientes de los orbitales $3d$, $4s$, $4p$ y $4d$ del In, $O-2s$ y $3d$ -Sn. Sin embargo, las señales correspondientes a algún orbital del W son difíciles de observar en la escala presentada en la figura;

al hacer un acercamiento en las zonas características de los orbitales de W, se encuentran señales de baja intensidad, debido a la baja concentración de éste en el conductor transparente; las señales identificadas corresponden a los orbitales $W-4d_{5/2}$ y $W-4f_{7/2}$ encontradas a ~ 250 y 37 eV respectivamente (ver figura 4.9), tales desplazamientos coinciden con los encontrados en óxido de tungsteno, es decir, W con O vecinos; por ejemplo en WO_3 estas señales aparecen a 248.2 y a 36.5 eV para los orbitales $W-4d_{5/2}$ y $W-4f_{7/2}$, respectivamente [197, 198].

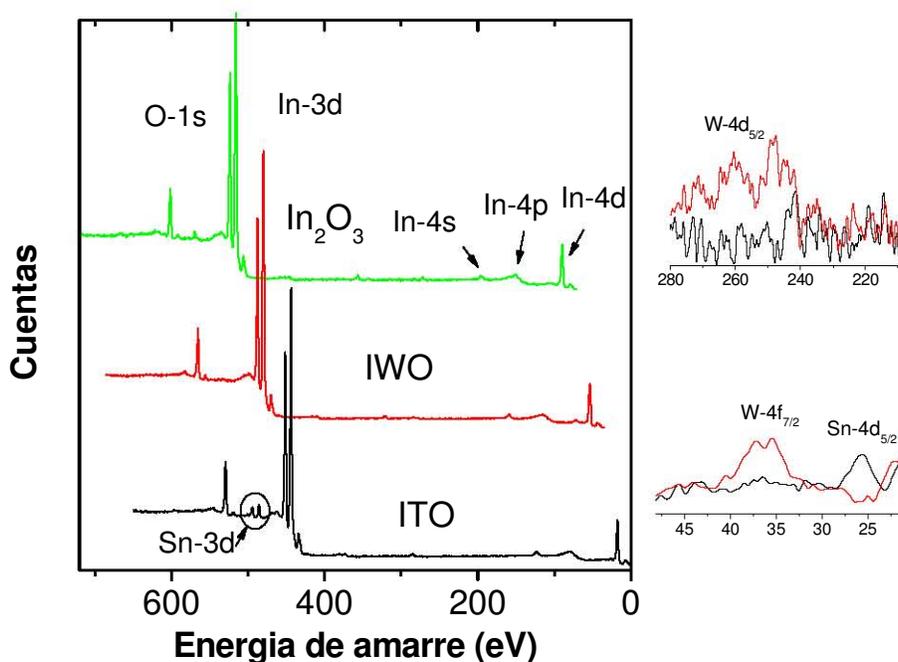


Figura 4.9. Espectros de XPS de baja resolución encontrados para distintos tipos de películas delgadas basadas en óxido de indio.

En la figura 4.10 se presentan las señales correspondientes a los orbitales $3d$ de In (parte a) y en la parte b se presentan las provenientes de $O-1s$, ambas obtenidas a alta resolución (a intervalos de 0.05 eV). En ambas figuras se observa que para las películas de ITO existe un desplazamiento de la señal hacia bajas energías con respecto a In_2O_3 , y las señales correspondientes a IWO e In_2O_3 son muy parecidas con máximos a la misma energía (451.8 y 444.2 eV) para los orbitales $In-3d$ y a 529.7 eV para los orbitales $O-1s$. Cabe mencionar que para ambos orbitales ($1s$ y $3d$) en ITO, los desplazamientos con respecto a los encontrados en In_2O_3 son de 0.5 eV. Con propósitos comparativos, las señales obtenidas en películas delgadas de In_2O_3 , se han reportado a 444.4 - 444.5 y 552.0 - 552.6 eV para $In-3d$ y a 529.8 - 531.6 eV para $O-1s$ [310-318]. Además, para películas de In_2O_3 preparadas por espurreo, se realizó un estudio del desplazamiento de las señales con respecto al tiempo de tratamiento con iones Ar^+ ; las señales de $In-3d_{5/2}$ se encontraron a 444.65 , 444.85 y 444.80 ; las señales de $O-1s$ a 530.10 , 530.30 y 530.25 , las que no bombardearon con iones Ar,

presentan las más baja energías de amarre que las que se trataron con iones por más tiempo, la forma de las señales de In-3d no cambian, en contraste con las señales de O-1s, de las cuales se remueve el doblete debido a la desaparición de agua y oxígeno adsorbidos a la superficie [310]. Los orbitales O-1s presentados en la figura 4.10b ya no presentan el doblete, debido al tratamiento con iones Ar⁺ y se observa que las tres señales correspondientes a ITO, IWO e In₂O₃ presentan la misma forma.

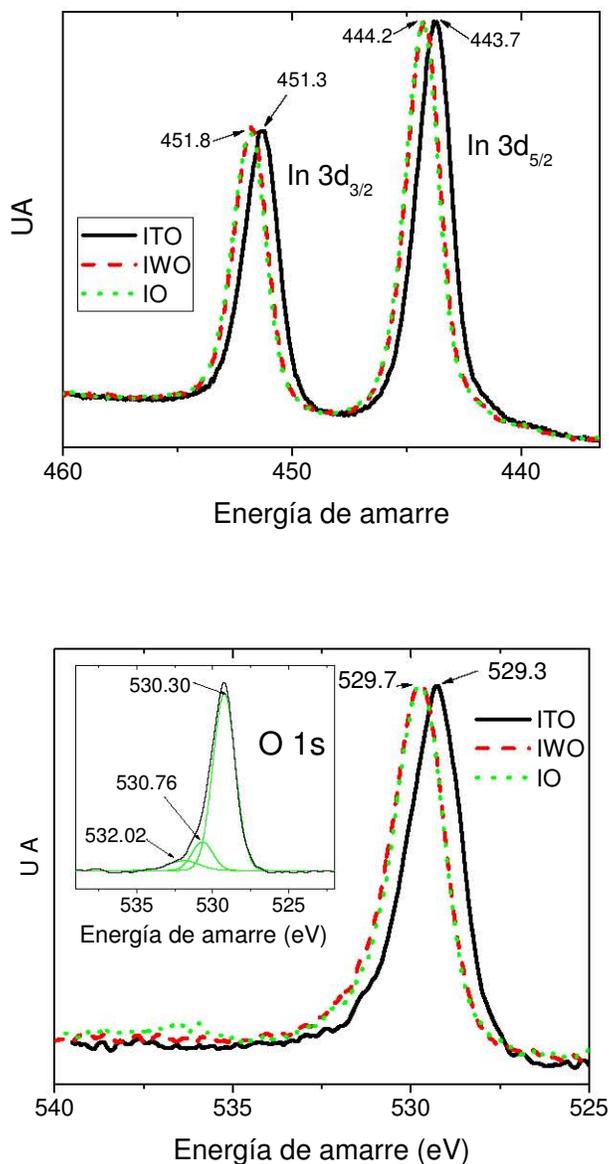


Figura 4.10. Barrido en un intervalo de energías angosto para distintos tipos de películas delgadas basadas en óxido de indio en (a) orbital 3d de In (b) orbital 1s de oxígeno.

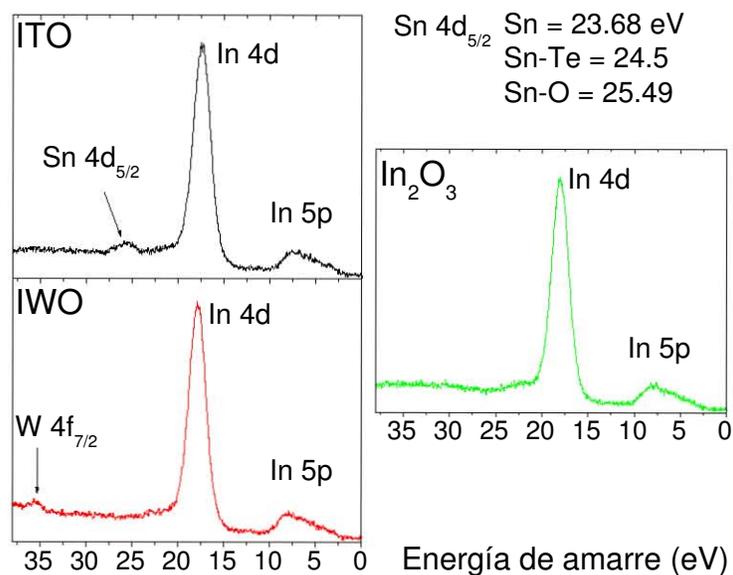


Figura 4.11. Región de baja energía de los espectros de XPS obtenidos a alta resolución para distintos tipos de óxidos conductores transparentes basados en óxido de indio. Se muestran los desplazamientos reportados para el orbital Sn-4d_{5/2} en distintos compuestos de Sn.

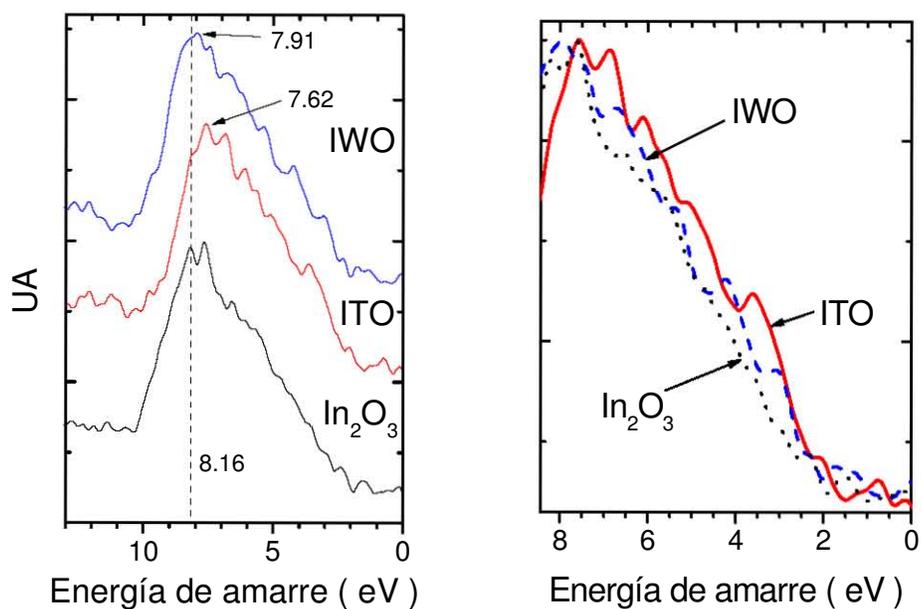


Figura 4.12. Banda de valencia determinada por mediciones de XPS para distintos tipos de óxidos conductores transparentes basados en óxido de indio.

En la figura 4.10b se realiza un análisis de descomposición de las curvas experimentales del orbital O-1s, para observar los distintos tipos de átomos de oxígeno que se encuentran en el material; es decir en ITO se encuentran dos tipos, los vecinos al Sn y los cercanos al In, en el IWO los vecinos al W y al In. Como se puede observar en las curvas O-1s, correspondientes a ITO, IWO e In₂O₃, presentan la casi misma forma, al realizarles el análisis de descomposición con funciones lorentzianas-gaussianas, se encuentra que las curvas experimentales están compuestas de tres primitivas. Para ITO se encuentran a 532.02, 530.76 y 530.30 eV; es difícil la asignación de estas curvas a oxígenos vecinos a W, Sn o In(II), porque estas señales se han encontrado a valores muy cercanos en energía; por ejemplo, para InO se encuentra a 530.4 eV, para SnO₂ a 530.1 eV y para WO₃ a 530.8 eV [197, 198]. Dada la cercanía de estas señales es difícil asignar las correspondientes a cada oxígeno; por ejemplo en ITO las señales de In(II), debido a las vacancias de oxígeno, las de Sn(IV) debidas a las impurezas extrínsecas y por último, sin duda la señal más intensa es la proveniente del In(III). Para el caso de IWO, se presenta la misma situación: oxígenos de tres tipos, los vecinos a W(IV), a In(II) e In(III). Para el caso de In₂O₃, también se encuentran tres tipos de oxígeno, los vecinos a In(III) señal más prolongada, los vecinos a In(II) debido a las vacancias de oxígeno y la tercera señal es posible asignarla a algún residuo amorfo, el cual es frecuentemente encontrado en películas delgadas de óxidos conductores transparentes preparados por distintas técnicas [313].

En la figura 4.11 se muestra la región de bajas energías de los espectros de XPS para ITO, IWO y óxido de indio. Como es de esperarse, en ITO se encuentra una señal correspondiente a Sn a 25.49 eV, que se atribuye al enlace Sn-O, hasta el momento no se ha reportado esta señal en SnO₂, pero se observa un desplazamiento a más altas energías con respecto a la señal encontrada en Sn metálico, característica de los enlaces metal-oxígeno debido a la alta electronegatividad del O. También se encontró en IWO la señal correspondiente al orbital W-4f_{7/2}, el desplazamiento es característico de enlaces W-O, reportado desde 35.2 a 36.6 eV en WO₃.

Como existen pocas diferencias (desplazamientos) en las señales correspondientes a los orbitales profundos es muy difícil caracterizar los efectos de los dopantes en la estructura electrónica de los semiconductores; por ello, como en el caso del FTO, se decidió a observar los cambios en la banda de valencia de los óxidos conductores transparentes basados en óxido de indio. Existen pocos trabajos que evalúen la modificación de la banda de valencia en óxido de indio cuando cambia la concentración de los átomos dopantes. Sólo existen estudios de la modificación de ésta con respecto al tiempo y energía del bombardeo con iones Ar⁺ que se utilizan como procedimientos de limpieza; frecuentemente este bombardeo hace que aparezcan algunas bandas adicionales en el borde de la banda de valencia, atribuidas a la reducción de la superficie [310, 311]. Como lo observado en películas de FTO, al aumentar la concentración de acarreadores en un conductor transparente, existen los efectos de muchas partículas, es decir, las dispersiones electrón-electrón y electrón-impureza, que provocan que la banda de valencia se desplace hacia arriba y que la banda de conducción se desplace hacia abajo; estos efectos se han estudiado teóricamente en ITO y FTO. Y

experimentalmente han sido observados por mediciones ópticas junto con el efecto Moss-Burstein; sin embargo no se han reportado hasta ahora por métodos de fotoemisión. En la figura 4.12, se observan las bandas de valencia de I_2O_3 , ITO e IWO y se muestra que el máximo de la banda en I_2O_3 se encuentra a 8.16 eV, y por efectos del aumento en la concentración de acarreadores al dopar con W o con Sn, este máximo se desplaza a 7.91 y 7.64 eV. Además, con el dopaje aparecen más señales alrededor de 3 y 4 eV en ITO e IWO, debidas a la introducción de impurezas; por lo tanto, de este tipo de estudios, se comprueba que al introducir impurezas donadoras de electrones, no sólo se modifica, como es de esperarse, la banda de conducción, sino también las impurezas por los efectos de las dispersiones $e-e$ y $e-i$ modifican la banda de valencia; estas modificaciones a la forma de la banda de valencia, también indican el cambio de la masa efectiva cuando se introducen átomos extraños al óxido de indio.

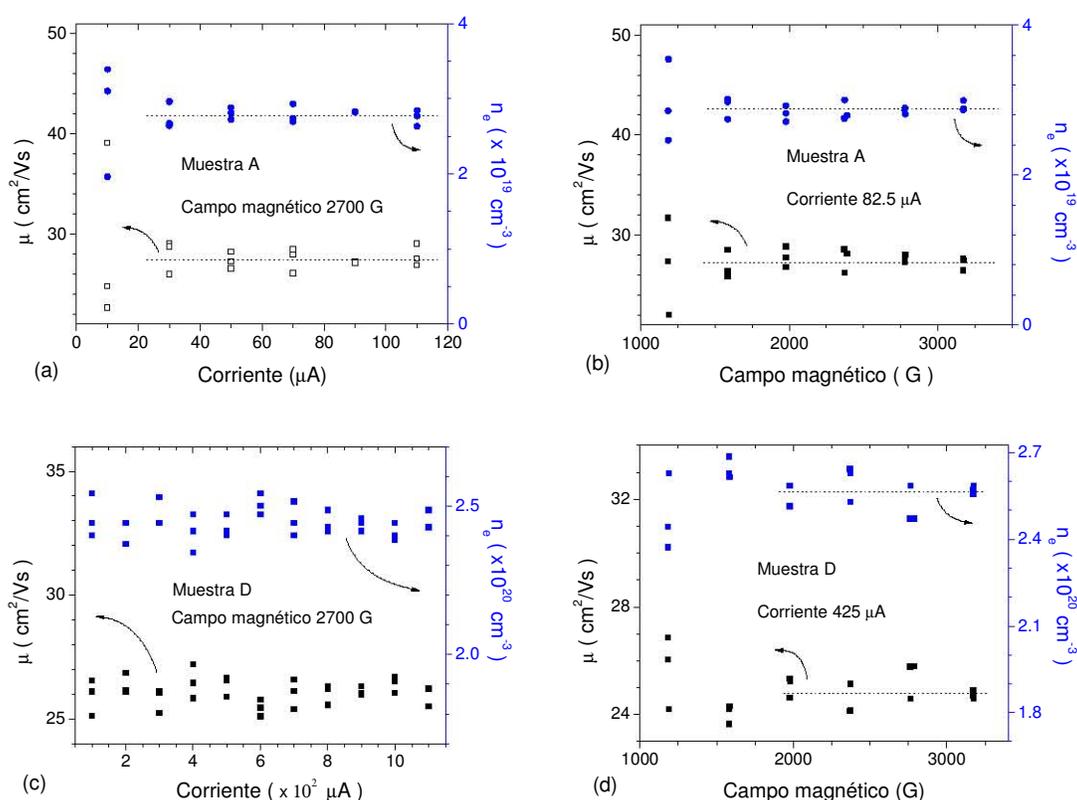


Figura 4.13. Mediciones por efecto Hall y van der Pauw efectuadas a distintos intervalos de corriente y campo magnético para IWO muestras A (partes a y b) y D (partes c y d). Se observa, que para la determinación de ρ , μ y n_e los intervalos adecuados de campo magnético y corriente eléctrica (líneas punteadas) difieren con el tipo de muestra

4.3.3. Propiedades eléctricas

En la figura 4.13 se muestran las gráficas de ρ , μ y n_e en función de la corriente y del campo magnético utilizado en las determinaciones de estos parámetros. Se observa que para muestras poco conductoras se deben utilizar corrientes muy pequeñas para la obtención de los parámetros eléctricos adecuados. El campo magnético utilizado en las determinaciones del efecto Hall también

presenta un intervalo de validez, que cambia de muestra a muestra; por ello, siempre, se deben de realizar mediciones a distintos intervalos de corriente y de campo magnético para que se obtengan buenos valores de ρ , μ y n_e .

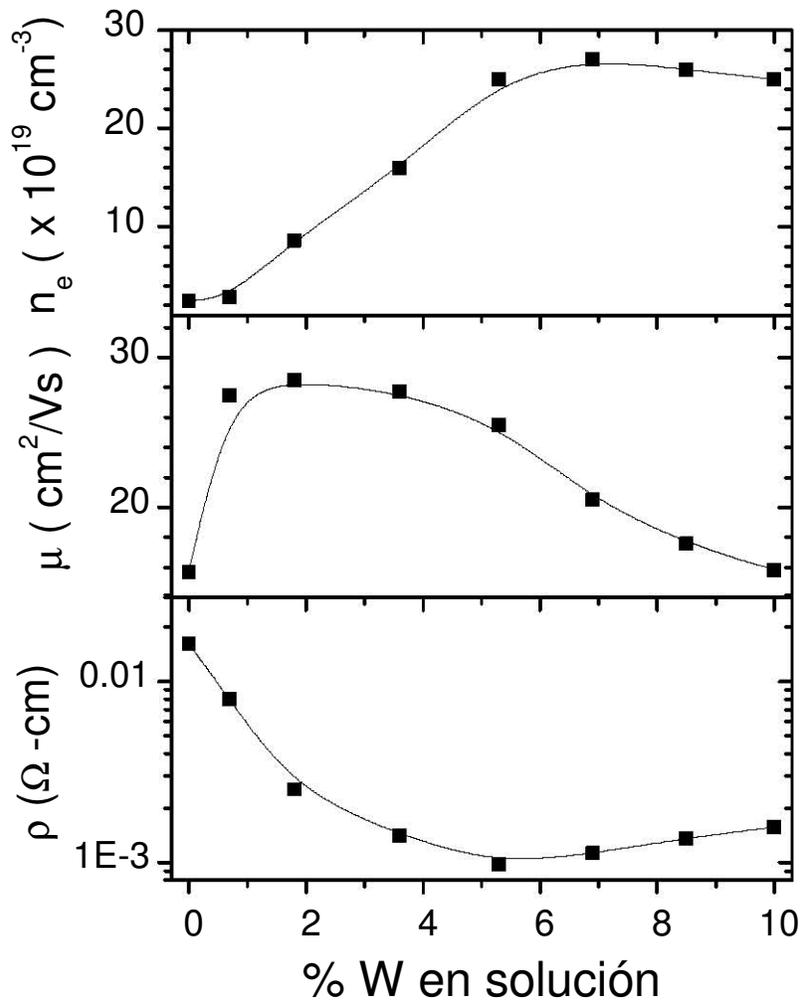


Figura 4.14. Resistividad (ρ), movilidad (μ) y concentración de acarreadores (n_e) en función del contenido de tungsteno en la solución de partida para películas de IWO preparadas por la técnica de rocío pirolítico.

En la figura 4.14 se presentan las tendencias de ρ , μ y n_e cuando se modifica la cantidad de W en la solución de partida; se observa que la resistividad disminuye hasta un límite de $9.8 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$; este valor todavía está muy por arriba de los encontrados en ITO [84, 102, 116], IZO [8, 10] y FTO [16, 28, 78, 84] ($\sim 2 - 4 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$), los cuales son los óxidos conductores más utilizados en ciencia y tecnología en la fabricación de distintos dispositivos [78, 269, 270]. Como en el caso del ITO, el mínimo en resistividad puede coincidir con el límite de solubilidad de W en la matriz de óxido de indio, el cual se encuentra alrededor de 1.5 % (determinado por XPS en el mínimo de resistividad); como referencia, para ITO el máximo de solubilidad se encuentra alrededor de 3-5%

[5, 44]. Como en el caso de distintas reacciones de pirólisis, la relación W/In no es la misma en la solución que en la película, en la preparación de IWO, la incorporación de W en la película es pobre, alrededor de 50%, debido a que escapa en forma gaseosa al llevarse a cabo las reacciones pirolíticas de los distintos reactivos encontrados en fase gaseosa.

En la figura 4.14 se observa que la movilidad de los portadores aumenta cuando se adicionan las impurezas donadoras de tungsteno; pero la cantidad de acarreadores permanece casi intacta; esto se debe a que los electrones donados por las impurezas se utilizaron en llenar las zonas de decaimiento de los granos (ver figura 1.8), que se encuentran cerca de las fronteras de grano, las cuales provocan bajas movilidades y bajas concentraciones de portadores; entonces al aumentar el contenido de impurezas donadoras, disminuye el potencial de las fronteras de grano sin alterarse el contenido promedio de acarreadores de carga. Al aumentar el contenido de átomos de impureza la concentración de acarreadores aumenta, lo cual confirma que los átomos de W actúan como verdaderos átomos donadores de electrones, pero se llega a una saturación en la concentración de acarreadores, debido a que los átomos de W ya no sustituyen al In en los sitios de red y se acumulan en las fronteras de grano (encontrados por microscopia de alta resolución), lo cual provoca una decaimiento en la movilidad cuando se rebasan los límites de solubilidad de W en los cristalitas de In_2O_3 . Además, como se puede observar, el mecanismo de dispersión dominante en películas de IWO es el de las impurezas ionizadas, debido a que la movilidad disminuye al aumentar la concentración de electrones.

Como se puede observar en la figura 4.14, las movilidades encontradas en IWO son superiores a las encontradas en ITO (ver figura 3.18), este mismo comportamiento se ha encontrado en las películas de IMO [17, 106, 282], el cual actúa también como donador de tres electrones en la matriz de óxido de indio, ambos resultados están en contra de lo predicho por las distintas teorías de dispersión por impurezas ionizadas, i.e. de Brooks-Herring, Gerlach-Groose, etc. Este tema no se ha tratado en los artículos que utilizan este método empírico de diseño de nuevos óxidos conductores transparentes, por lo tanto es difícil llegar a una conclusión contundente, pero quizás se deba a que los átomos donadores no donan el máximo de electrones que son capaces de ceder y permanezcan como una mezcla de impurezas ionizadas con distinto estado de carga, es decir, se encuentren con cargas $1+$ y $2+$. Esto implica que existan configuraciones electrónicas con los orbitales $(n+1) s$ o nd ocupados, poblándose primero los orbitales s , porque si se ocupan los orbitales d sería posible que produjeran color, lo cual no es observado en los óxidos conductores preparados.

CAPÍTULO 5. ESTUDIO DE NUEVOS ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES BASADOS EN ÓXIDO DE ZINC Y ÓXIDO DE ESTAÑO

5.1. Introducción

El óxido conductor transparente más ampliamente utilizado tanto en la industria [4, 171, 181], como en la investigación [3, 4, 99, 100] es el óxido de indio dopado con estaño o ITO, debido a como se explicó en los capítulos anteriores, presenta excelentes propiedades ópticas y eléctricas.

El indio es un elemento metálico que forma comúnmente compuestos trivalentes; éste es un subproducto en el proceso de obtención de zinc. Los métodos de obtención son complicados y se encuentran patentados por diversas compañías. Los tres principales usos del indio son como indio metálico, algunas aleaciones y como ITO. Este se emplea en la fabricación de rectificadores de germanio, fotoconductores, termisores, espejos resistentes a la corrosión, detectores de infrarrojo, dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia, transistores de alta velocidad, pantallas planas, lámparas electroluminiscentes, etc. Debido a estas aplicaciones, la demanda de indio se ha incrementado a nivel mundial; por ejemplo, en Japón se ha incrementado a 1000% en la última década [320]. La abundancia de indio en la corteza terrestre es similar a la de la plata (cerca de 0.1 ppm) [320, 321], este se encuentra solubilizado en minerales como la esfalerita (ZnS). Las principales vetas se encuentran en Canadá, Bolivia, España, Rumania, Estados Unidos, Perú, Namibia, entre otros.

Debido a las dificultades en la obtención de indio y a su alta demanda, se han observado grandes impactos en su costo [320, 322]. En el campo de los óxidos conductores transparentes se están buscando sustitutos al ITO. Por su alta transparencia y buena conductividad, el estanato de cadmio (Cd_2SnO_4) se propuso como el principal sustituto, pero debido a la alta toxicidad del Cd se están desarrollando mejores alternativas al ITO [10, 127, 129, 130].

Recientemente el uso de zinc en la fabricación de OCTs ha llamado mucho la atención, debido a su relativa alta abundancia (132 ppm en la corteza terrestre), bajo costo y mínima toxicidad [321]. Entre los OCTs basados en óxido de zinc, se encuentran el ZnO_{1-x} , ZnO:F , ZnO:Al , ZnO:Ga , ZnO:In , ZnO:B [10]. Además, recientemente se han preparado compuestos ternarios y cuaternarios que contienen zinc y algunos sistemas binarios-binarios, tales como $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [323], ZnSnO_3 , Zn_2SnO_4 , ZnO-SnO_2 [324-338]. Además, debido a la gran demanda en dispositivos para ahorro de energía eléctrica, existe un gran esfuerzo en desarrollar películas delgadas monocristalinas de ZnO, para su uso en diodos emisores de luz [339].

Como es de esperarse, los óxidos conductores basados en óxido de zinc y óxido de estaño preparados por distintas técnicas presentan gran dispersión en sus resultados. Estos se han

preparado por técnicas tales como rocío pirolítico, espurreo catódico, entre otras. La tabla 5.1 muestra los resultados obtenidos por diversos autores.

Tabla 5.1. Condiciones experimentales y resultados reportados en la literatura acerca de la preparación de óxidos conductores basados en óxidos de zinc y estaño.					
Técnica de preparación	Precusores	Estructura	Resistividad (Ω -cm)	Composición en película % Zn	Referencia y notas
Espurreo Catódico	ZnO y SnO ₂	Amorfa	0.174	68	[323]
	ZnO y SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄	9.04×10^{-2}	60	Después de tratamiento térmico se alcanza una r de 1.7×10^{-4}
Espurreo Catódico	ZnO y SnO ₂	Amorfa	$0.1 - 4 \times 10^{-3}$	11-27	[331]
Espurreo Catódico	ZnO y SnO ₂	Amorfa	$4-6 \times 10^{-2}$	0.33-0.66	[334]
Rocío pirolítico	ZnNO ₃ y SnCl ₄ disueltos en agua en proporciones de 3:1	Zn ₂ SnO ₄	$\sim M \Omega$ cm	58-70	[336] Películas amorfas, después de tratamiento térmico se alcanza la fase policristalina
Rocío pirolítico	SnCl ₂ y ZnCl ₂ de 0 a 40 % Zn	SnO ₂ -ZnO	9.9 – 1.9	16-20	[335] No se reportan fases ternarias
Rocío pirolítico	SnCl ₂ , Zn(CH ₃ COO) ₂ en agua, 30% Zn	SnO ₂ -SnO- Zn ₂ SnO ₄	$\sim 7 \times 10^3$	3-19	[337]

Como se observa en la tabla 5.1, las resistividades eléctricas alcanzadas en óxidos conductores basados en los óxidos de zinc y estaño, varían desde los M Ω -cm, hasta m Ω ; alcanzándose valores más bajos en las películas que presentan la estructura tipo espinela del Zn₂SnO₄ o las que presentan una estructura amorfa, ambas preparadas por la técnica de espurreo catódico a partir de blancos cerámicos. Se han reportado por la técnica de rocío pirolítico películas policristalinas presentando la fase binaria-binaria ZnO-SnO₂, alcanzándose valores de hasta 1.9 Ω -cm y algunas con estructura tipo espinela con valores muy altos de resistividad. Como se comprobó en las películas de SnO₂ en el capítulo 3, la impurificación con flúor es capaz de disminuir la resistividad del SnO₂ hasta en dos órdenes de magnitud. Por lo tanto en este capítulo se estudiará el dopaje de un sistema binario-binario basado en ZnO-SnO₂, que se le nombrará con el acrónimo ZO-TO, para ver si este puede competir como una alternativa al ITO.

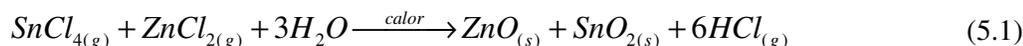
Las aplicaciones de películas delgadas de óxido de Zinc (ZnO) y de óxido de estaño (SnO₂) son variadas, desde sensores de gases a celdas solares. Las películas de óxido de Zinc (ZnO) tienen una alta transparencia en el visible; además, son más estables en atmósferas ácidas que sus similares ITO y FTO, utilizados en la fabricación de celdas solares de silicio amorfo. Las películas de óxido

de estaño (SnO₂) tienen una alta estabilidad en soluciones ácidas y básicas y en medios oxidantes a altas temperaturas. En la literatura especializada, se ha propuesto que la combinación de ambos óxidos también mezcla las propiedades del SnO₂ y del ZnO.

5.2. Detalles experimentales

Las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ se prepararon el equipo de rocío pirolítico descrito en la sección de la preparación de películas delgadas de SnO₂, utilizando una cantidad constante de volumen de solución (25 mL). La solución que se utilizó fue una mezcla de la solución de SnCl₄·5H₂O 0.2 M disuelto en etanol y de la solución acuosa de ZnCl₂ 0.08M; se utilizaron distintas proporciones de flúor en la solución de partida % F/Sn = 0, 45, 70 y 100%, variando la cantidad de NH₄F disuelta en 1 mL de agua destilada. Como en el caso de las soluciones de InCl₃ y SnCl₄, se utilizaron 2 mL de HCl por cada 50 ml de la solución para poder estabilizarla. Los equipos utilizados para la caracterización de estas películas se describieron en el capítulo 2.

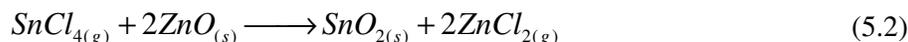
Como es de esperarse, cuando se utilizan los cloruros de Zn y Sn en la misma solución y rociarla sobre una plancha caliente, éstos reaccionan con oxígeno y dependiendo de la temperatura; éstos pueden formar óxidos separados o formar un sólo compuesto, tal como los óxidos ternarios, reportados para estos dos metales. La reacción pirolítica en fase heterogénea a baja temperatura se propone como sigue:



5.3. Resultados

5.3.1. Estructura

Por medio de análisis elemental realizado por EDS o EDX, se encontró que el contenido de zinc en la película (~20 %) es mucho menor que el que se ajusta en la solución de partida (40 %); esto se debe a que ocurren reacciones parásitas a la reacción de pirólisis, provocando que evolucione en forma gaseosa cloruro de zinc por medio de reacciones de intercambio de cloros entre el cloruro de estaño y el óxido de zinc. La reacción propuesta para explicar este fenómeno es la siguiente:



Entonces, cada molécula de SnCl₄ que arribe a la superficie del sustrato provocará que dos átomos de Zn se desincorporen de la película en formación, provocando que éste evolucione en forma de cloruro de zinc; es por ello que el contenido de zinc en la película es drásticamente menor que el encontrado en la solución de partida. Hay que recordar, que la reacción de evolución de ZnCl₂ (ecuación 5.2) compite con la reacción de formación de SnO₂ (ecuación 5.1), y por esto se logran formar ambos óxidos sobre la superficie del sustrato. Por medio de mediciones de perfilometría, se determinó que el espesor de las películas es de 440 ± 10 nm, independientemente

del contenido de F en la solución de partida. Como en el caso de las películas de FTO, el contenido de flúor en las películas de ZO-TO, no se pudo detectar por medio de las técnicas de XPS y EDS, debido a su bajo contenido en las películas y a que es un átomo con bajo número atómico.

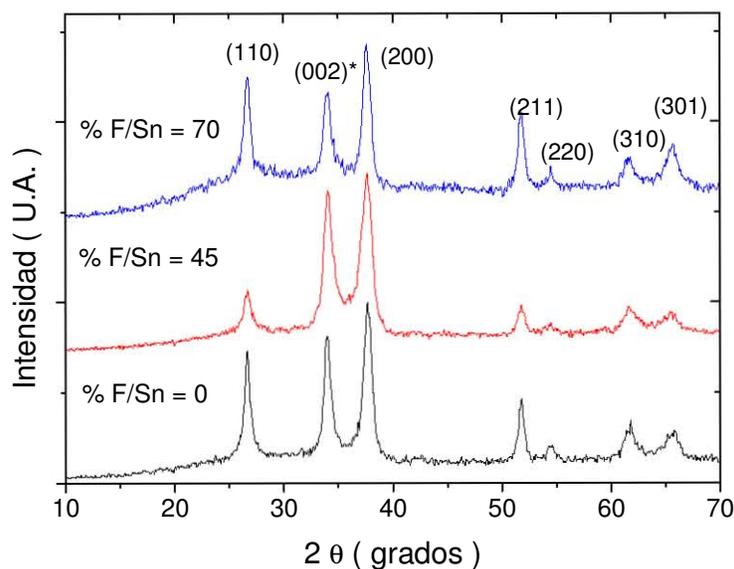


Figura 5.1. Patrones de difracción de rayos X de películas de ZO-TO con distintos niveles de flúor en la solución de partida.

En la figura 5.1 se presentan los difractogramas de RX de las películas de ZnO-SnO₂ con distintas cantidades de F en la solución de partida. Al comparar los difractogramas de RX con los reportados en la literatura correspondientes a las fases del SnO₂ y del ZnO, se observa que la mayor parte de las reflexiones corresponden a la fase SnO₂ de tipo rutilo y sólo una corresponde a la estructura del ZnO del tipo wurtzita. Las reflexiones correspondientes a la estructura de tipo rutilo de mayor intensidad son los correspondientes a los planos (200), (110) y (211), ordenados en forma decreciente. Como se recordará, las películas de óxido de estaño preparadas en este trabajo y las reportadas en la mayor parte de artículos es la (200) y algunas veces la (110); estas intensidades en las reflexiones corresponden a las encontradas en los granos de SnO₂ en este tipo de películas. Además, para la mayor parte de películas policristalinas de ZnO preparadas por la técnica de rocío pirolítico, la reflexión de mayor intensidad es la correspondiente a la difracción (002) [339-341], y esto concuerda también con las reflexiones encontradas en películas de ZO-TO preparadas en este trabajo, donde la única difracción de ZnO es la (002). Sin embargo, existen reflexiones muy cercanas para las estructuras del SnO₂ y ZnO, (ver figura 5.2). En la figura 5.2, se muestra el difractograma de una película de ZO-TO junto con los patrones de polvos de ZnO y SnO₂ reportados en la literatura. Como se puede observar, en la región entre 30 y 40 ° en escala de 2θ ,

existen reflexiones muy cercanas entre ambas estructuras y las reflexiones marcadas con un cuadrado gris es donde no existe duda en su asignación.

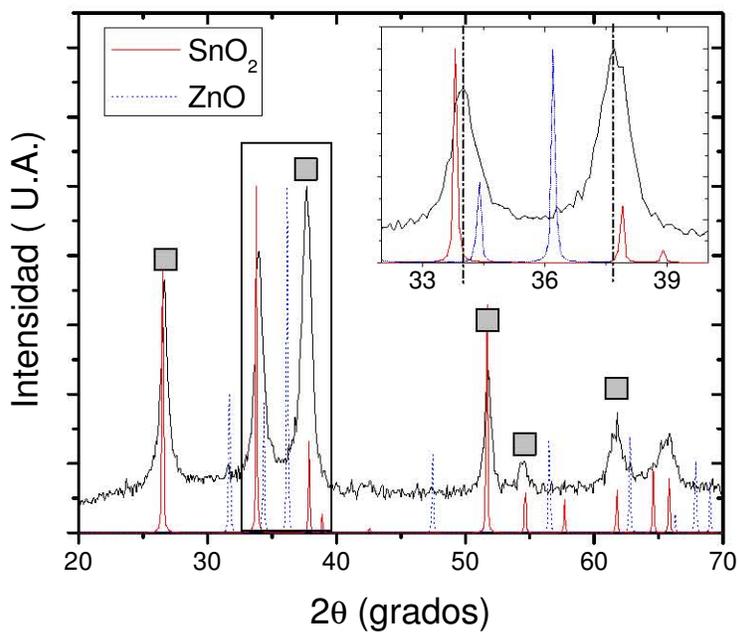


Figura 5.2. Patrón de difracción de RX de una película de ZO-TO, junto con los patrones de polvos de SnO₂ y ZnO.

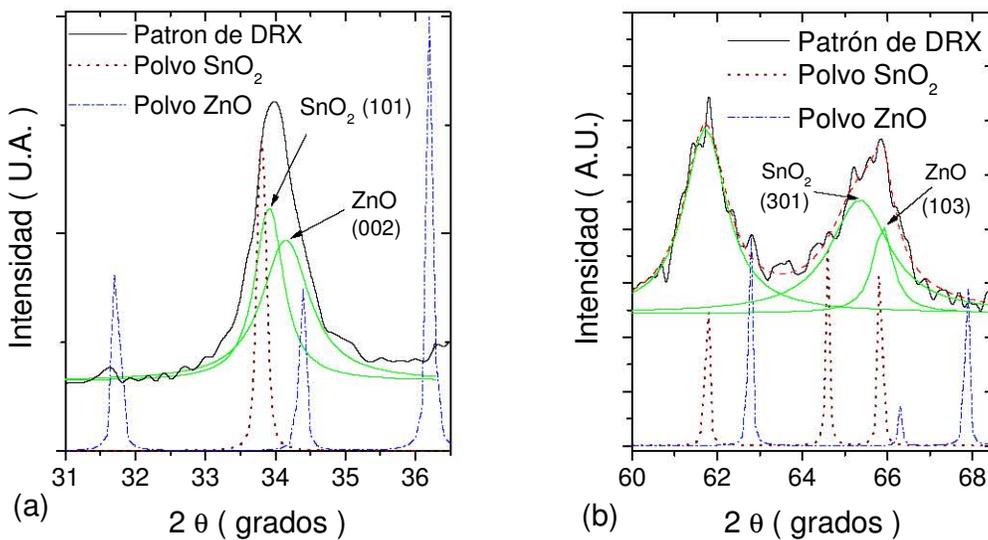


Fig. 5.3. Patrón de difracción de RX de una película de ZO-TO analizada en dos intervalos distintos de 2θ .

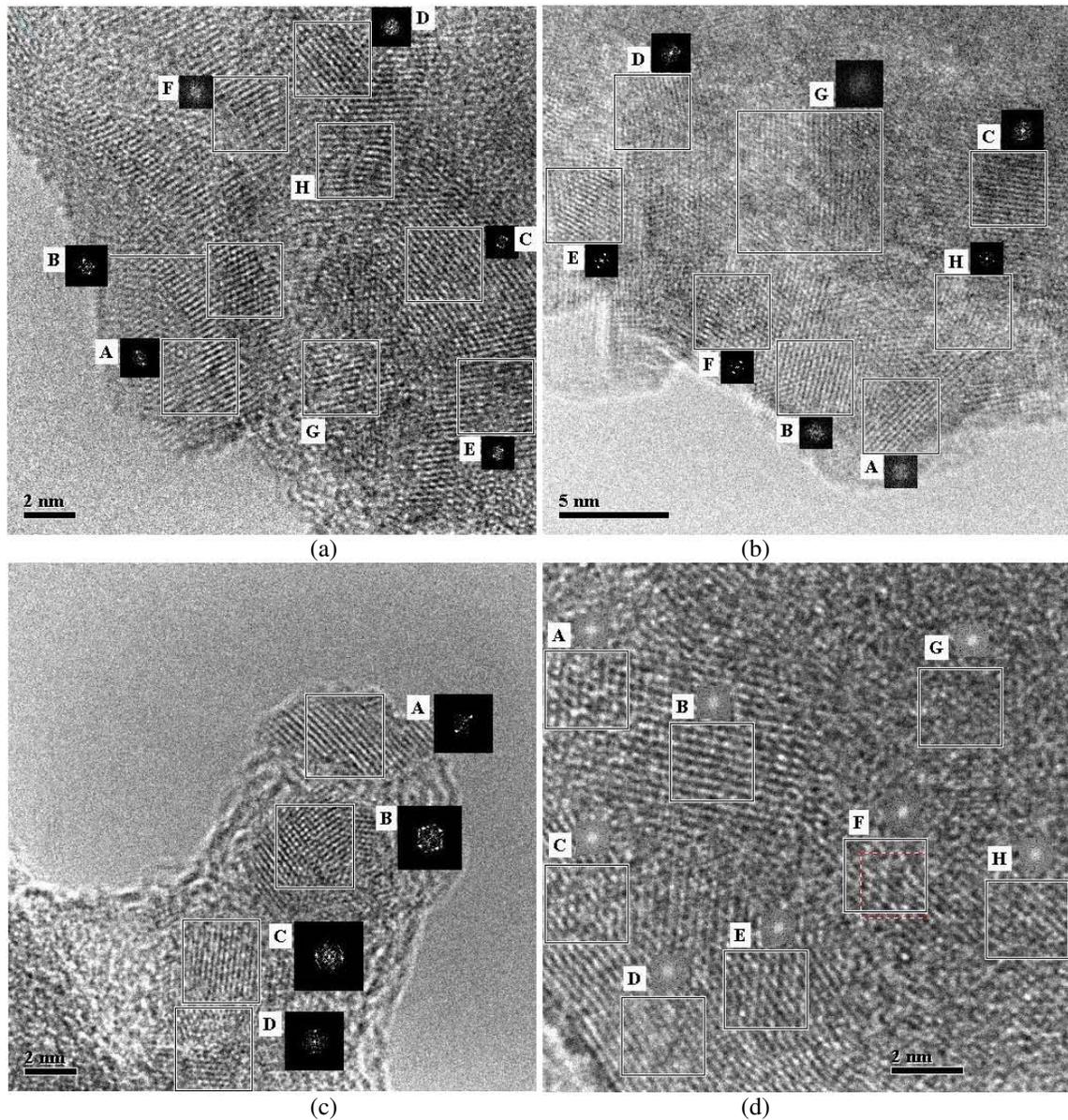


Figura 5.4. Micrografías de alta resolución de películas de ZOTO (imágenes a y b) y de ZOTO:F (imágenes c y d).

En la figura 5.3a, se presenta a más detalle la región entre 31° y 37° ; en ésta se realiza un análisis de descomposición de la línea experimental, encontrándose que está formada por dos lorentzianas que se identifican como reflexiones correspondientes a la estructura de ZnO y SnO₂. Además, en la parte b de esta figura se observa el mismo análisis, pero para la región entre los 60° y 68° , en la cual para una reflexión sólo se encuentra la estructura del SnO₂ y para el otro se encuentran las correspondientes a las fases del ZnO y del SnO₂. Entonces, mediante el análisis llevado a cabo, se encuentra que las películas de ZO-TO, están formadas por las fases de ambos óxidos.

Como se describió anteriormente, mediante un análisis de las curvas de difracción de RX, se encontró que las películas policristalinas presentan las fases de ambos óxidos. En esta sección se presentan las imágenes de alta resolución de las películas de ZO-TO, para confirmar que el análisis

de los difractogramas, es adecuado. En la figura 5.4, se presentan las imágenes de alta resolución para películas de ZO-TO y ZO-TO:F. El análisis de las cuatro imágenes nos conduce a que en las películas de ZO-TO y ZO-TO:F, se presentan las fases binarias como las encontradas por XRD y en menor grado, las fases de los compuestos ternarios, todas embebidas en una matriz amorfa. Como puede observarse en las imágenes, el tamaño de grano es muy pequeño, de alrededor de 2 a 4 nm; esto concuerda con los difractogramas de RX, -en los que se calculan por medio de la ecuación de Scherrer usando el ancho a la mitad del pico de distintas reflexiones-, los tamaños de grano encontrados van desde 3 nm a 12 nm.

Tabla 5.4. Fases encontradas en las imágenes de la figura 5.4 correspondientes a las películas de ZO-TO y ZO-TO:F, por conveniencia, las imágenes de alta resolución se dividieron en zonas para identificar la fase presente en cada una, ver figura 5.4.				
Muestra	Imagen	SnO ₂	ZnO	ZnSnO ₃
ZO-TO	(a)	Zonas A, D y G	F y B	H y E
	(b)	C, D, E, F, G	A, I, H	B
ZO-TO:F	(c)	A, B y D	C	-
	(d)	E, F, G	A, C, H	B, D

De las imágenes de alta resolución y de los patrones de difracción, no se observan cambios estructurales fuertes por el efecto del flúor; es decir el flúor no afecta la estructura, sino las propiedades eléctricas de los cristalitos observados por medio de microscopia de alta resolución. En la tabla 5.2, se muestra el análisis estructural de las imágenes presentadas en la figura 5.4.

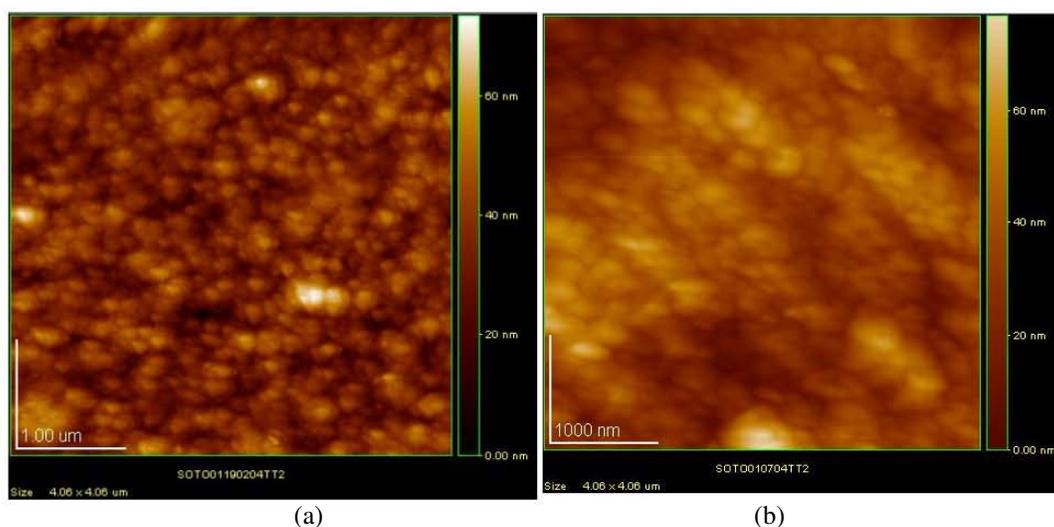


Figura 5.5. Imágenes obtenidas por medio de microscopia de fuerza atómica para (a) una película de ZO-TO y (b) ZO-TO:F.

Al presentar una película delgada ambos óxidos, dependiendo de la temperatura, es posible formar compuestos ternarios tales como el estannato de zinc (Zn_xSnO_x) el cual se ha reportado que presenta dos tipos de fases, perovskita $ZnSnO_3$ y espinela Zn_2SnO_4 . Sin embargo, debido a la baja temperatura que se utilizó en la preparación de estas películas y al bajo contenido de Zn, sólo se encontró la fase perovskita en las películas preparadas por este método. Entonces, posterior a la

pirólisis, un grano de ZnO puede reaccionar con SnO₂, formando la nueva fase tipo perovskita correspondiente al compuesto ternario ZnSnO₃.

En la figura 5.5 se muestran las imágenes de microscopia de fuerza atómica para las películas de ZO-TO y ZO-TO:F en un área de 4×4 μm. Como se observa en estas figuras, mediante la topografía de las películas de ZO-TO se pueden observar conglomerados de granos sobre la superficie con un tamaño de partícula de alrededor de 40 nm y una rugosidad promedio de 8.4 nm. La incorporación de flúor a la película provoca cambios en la topografía de la superficie, mostrándose conglomerados poco más grandes, que van desde los 40 a 80 nm; sin embargo, la rugosidad de la superficie aumenta relativamente poco, a sólo 10.3 nm.

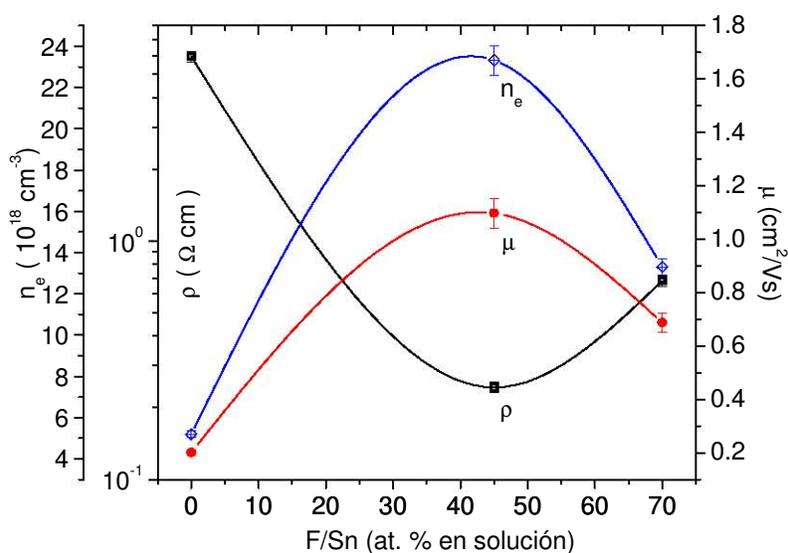


Figura 5.6. Variación de ρ , μ y n_e con el contenido de F en la solución de partida para películas de ZO-TO preparadas por rocío pirolítico.

5.3.2. Propiedades eléctricas y ópticas

La figura 5.6 muestra la variación de la resistividad, la movilidad y la concentración de acarreadores en películas de ZO-TO con distintos niveles de impurificación. Se encontró la concentración de flúor tiene una fuerte dependencia sobre ρ , μ y n_e en este tipo de películas, debido a que existe un dopaje de tipo sustitucional, en donde los átomos de F ocupan los sitios de red del O en las redes del ZnO y del SnO₂. En esta figura, se observa que ρ decrece y n_e incrementa debido a la incorporación de F en la redes de ambos óxidos. El incremento en μ se puede explicar debido al incremento en la concentración de acarreadores, que provoca la disminución del potencial de las fronteras de grano [36]. El simultaneo decremento en μ y n_e a la misma concentración de flúor (% F/Sn = 70), se debe a los cambios en el potencial de las fronteras de grano y a la incorporación de átomos de F en sitios que no son activos como dopantes; por ejemplo, la incorporación de átomos

de F en sitios intersticiales y/o en las fronteras de grano, provocando la formación de enlaces Sn-F y Zn-F, como los encontrados por medio de espectroscopía de IR en películas de FTO [72].

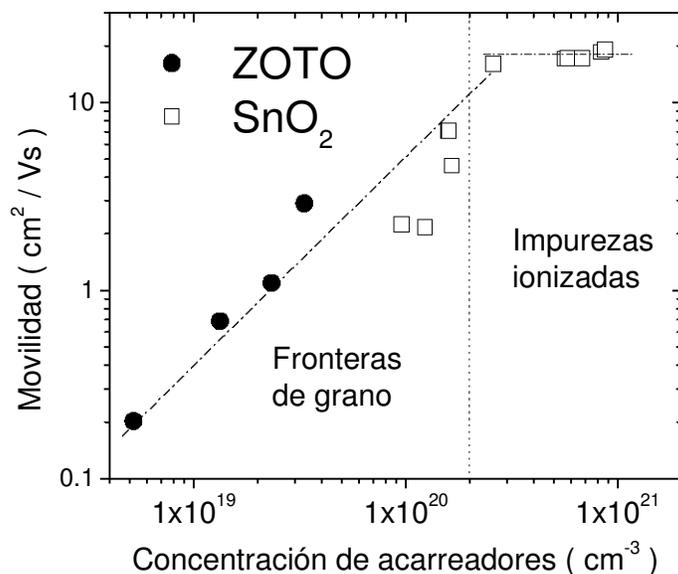


Figura 5.7. Comportamiento de la movilidad cuando se incrementa la concentración de acarreadores en distintos óxidos conductores, observándose una región donde las fronteras de grano juegan un papel primordial en las propiedades de transporte de acarreadores.

En capítulos anteriores se han estudiado distintos mecanismos de dispersión entre los acarreadores y con distintas barreras que se encuentran durante su trayectoria en el óxido conductor transparente, tales como las vibraciones térmicas de la red, las impurezas ionizadas y neutras y las fronteras de grano. Como se ha reportado y estudiado a lo largo de esta tesis, las dispersiones por impurezas neutras no son importantes a temperatura ambiente, ya que a esta temperatura todas las impurezas se encuentran ionizadas. En el capítulo 3, se encontró que semiconductores con altas concentraciones de impurezas, el mecanismo de dispersión dominante es la dispersión por impurezas ionizadas. Para comprobar que este tipo de dispersión es el dominante, se utilizaron las fórmulas deducidas por Gerlach y Groose y por Brooks-Herring, las cuales funcionan de una manera cuantitativa en FTO. Sin embargo, cuando se evalúan estas fórmulas para los óxidos conductores preparados en este capítulo, ZO-TO y ZO-TO:F, se encuentran valores muy altos en la movilidad de los acarreadores, entre 65 y 120 cm²/Vs, comparados con los encontrados experimentalmente. Esto sugiere que la estructura de las películas delgadas de ZOTO juega un papel importante sobre los parámetros eléctricos. Por lo tanto, discriminamos la dispersión por impurezas ionizadas y tomamos en consideración el modelo de dispersión por fronteras de grano. Los tamaños de grano encontrados por medio de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución y por los difractogramas de RX, son muy pequeños, entre 2 y 12 nm y se encuentran embebidos en una matriz amorfa. Estos pequeños tamaños de cristal y las amplias fronteras de

grano llevan a la conclusión que el mecanismo dominante en las propiedades eléctricas de películas de ZO-TO son las fronteras de grano. Esto está completamente de acuerdo con el modelo desarrollado por Seto para películas de silicio tipo p [33] y con la gráfica (figura 1.13) presentada en el capítulo 1 y utilizada ampliamente para describir las propiedades de ITO y FTO. Mediante este modelo y el de impurezas ionizadas se encontró que las fronteras de grano juegan un papel muy importante sobre las propiedades eléctricas sólo cuando un conductor transparente presenta concentraciones de acarreadores menores a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; como en las películas de ZO-TO dopadas y no impurificadas con F se encontraron concentraciones de acarreadores menores que 4×10^{19} , entonces se concluye que el mecanismo dominante en este tipo de conductores son las impurezas ionizadas. Para observar los efectos de llenado de los granos cuando se aumenta la concentración de electrones y por lo tanto disminuye el potencial en las fronteras de grano, se genera una gráfica de la movilidad en función de la concentración de acarreadores (ver figura 5.6). En esta figura se observa que en la región de concentraciones menores a $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, aumenta la movilidad junto con el incremento de la concentración de acarreadores, debido al efecto de llenado de los granos por electrones y a la disminución del potencial de la frontera de grano; posteriormente en la región de concentraciones mayores a $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ se observa la saturación de los granos por los electrones, manteniendo una movilidad constante; se debe de destacar que en esta región a concentración de electrones mayores, la movilidad disminuye de acuerdo con la teoría de la dispersión por impurezas ionizadas (región no mostrada en la gráfica). La forma de incrementar la movilidad en las películas de ZO-TO, sería aumentando los tamaños de grano, para así disminuir amplitud de las zonas de decaimiento de acarreadores dentro de los granos; esto equivale a disminuir el potencial en las fronteras de grano, aumentando la conductividad.

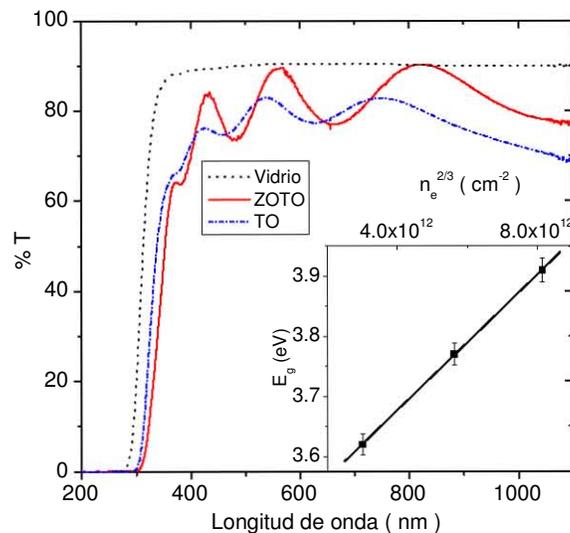


Figura 5.8. Espectro de transmitancia óptica de películas de SnO₂ (TO) y de ZnO-SnO₂ (ZOTO) dopadas con flúor, estas se prepararon con soluciones con una proporción F/Sn de 45 %. En la parte reducida se observa el efecto Moss-Burstein en películas de ZO-TO en una gráfica de la energía de transición óptica directa en función de la concentración de electrones a la 2/3.

En la figura 5.8 se presentan los espectros de transmisión en la región del UV-visible e infrarrojo cercano de películas dopadas con flúor de ZO-TO y SnO₂; como se observa, la alta transmisión se presenta en un amplio intervalo del espectro ($\lambda > 400$ nm). Las oscilaciones en el intervalo del visible e IR cercano, se deben a efectos de interferencia de la luz con el espesor de la película delgada. Cuando los granos de ZnO se incorporan a la película, la transmitancia óptica en el visible e infrarrojo cercano es más alta que cuando las películas sólo presentan la fase del SnO₂; este comportamiento se debe a que el óxido de zinc es el óxido conductor más transparente que existe [8]. Como se observó en las películas de FTO, el efecto Moss-Burstein, también se presenta en las películas de ZO-TO, este se muestra en la parte pequeña de la figura 5.8, graficando el incremento de la energía de la transición óptica directa en este tipo de películas en función de la concentración de electrones.

CONCLUSIONES

Conclusiones particulares

Capítulo 1

Se describió la importancia de los óxidos conductores transparentes desde los puntos de vista científico y tecnológico. Además, se presentaron algunos modelos útiles en la explicación del transporte de acarreadores en los OCTs y se diseñó un programa computacional que calcula los espectros de transmitancia de OCTs hipotéticos, utilizando la teoría de Drude modificada; mostrándose que ésta puede ser utilizada para la explicación cualitativa y hasta cuantitativa de las propiedades opto-electrónicas de los OCTs. Posteriormente se realizó una comparación de la técnica de rocío pirolítico con otras técnicas de depósito de películas delgadas, haciendo énfasis en la relevancia de la técnica utilizada en este trabajo. En la última parte del capítulo se describen algunas aplicaciones de los OCTs que se desarrollaron durante la realización del presente trabajo (electrocromismo y fotocatalisis) y otras que tienen gran importancia tecnológica y que han sido estudiadas por otros grupos de investigación (reflectores de calor y diodos emisores de luz).

Capítulo 3

Debido a la alta conductividad y transparencia encontradas en las películas de óxidos conductores transparentes, se encontró que la técnica de rocío pirolítico desarrollada en este trabajo es adecuada para el estudio de distintos óxidos conductores transparentes, tales como el óxido de indio y el óxido de estaño, sin dopar e impurificados con estaño o flúor ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ y $\text{SnO}_2:\text{F}$). El propósito de este capítulo es muy importante, ya que aún cuando existe una gran cantidad de información en la literatura sobre la preparación y estudio de estos OCTs; en la actualidad existe gran interés en la investigación de este tipo de materiales, debido a que no hay acuerdo generalizado sobre cuál es el mecanismo de conducción dominante, cuál es la relación existente entre las propiedades opto-electrónicas y las condiciones de preparación, además de que son necesarios en una gran cantidad de aplicaciones. Después de una extensa investigación en la literatura especializada, se encontró que existe una falta de información experimental acerca de los cambios que existen en la banda de valencia cuando se modifica la concentración de acarreadores en los óxidos conductores. Mediante estudios realizados por XPS, se encontró que la banda de valencia de los óxidos conductores se desplaza a menores energías al aumentar la concentración de acarreadores; esto se correlaciona con lo encontrado por métodos teóricos, descrito como la reducción de la banda prohibida debida a las interacciones electrón-electrón y electrón-impureza, que son debidas a la alta concentración de impurezas donadoras que se encuentran en este tipo de

óxidos. Este efecto se oculta cuando se realizan experimentos ópticos, debido a que el efecto Moss-Burstein es de mayor magnitud y presenta el efecto contrario, es decir el aumento de la energía de la transición óptica directa. También se encontró una correlación entre la composición química y las propiedades físicas de las películas delgadas; por ejemplo, se halló como la concentración de F o Sn en la matriz de los óxidos afecta la banda de valencia. De los estudios por efecto Hall y mediciones ópticas, se determinaron los efectos de la concentración del dopante sobre las propiedades ópticas y eléctricas de los óxidos de indio y estaño y sus efectos en la banda de conducción, es decir, a mayor cantidad de electrones libres, la energía de la transición óptica directa aumenta, conocido como efecto Moss-Burstein. Como en el caso de otros semiconductores altamente dopados, se determinó que el efecto de reducción de la banda prohibida compite con el efecto Moss-Burstein y es más notable en los conductores que presentan alto contenido de impurezas ionizadas y por ende de electrones libres.

Utilizando los modelos de dispersión de acarreadores descritos en el capítulo 1, se estudiaron los efectos de distintos parámetros de depósito y de los dopantes utilizados. En base a esto se encontró que en películas de alta calidad (baja resistividad, alta transmitancia y con estructura policristalina) el mecanismo de conducción dominante es el mecanismo de dispersión de acarreadores por impurezas ionizadas, debido a la alta concentración de acarreadores presente en el óxido (10^{19} cm^{-3}), que hace que los acarreadores penetren sin dificultad las fronteras de grano; en cambio, el mecanismo de dispersión por fronteras de grano, sólo tiene importancia cuando la concentración de electrones es demasiado baja, es decir, cuando las condiciones de depósito no son adecuadas, por ejemplo en óxidos conductores preparados a bajas temperaturas.

Por último, en este capítulo se demostró que el equipo desarrollado e implementado en el laboratorio permite realizar depósitos de películas delgadas de distintos óxidos conductores transparentes, debido a que los valores de resistividad ($\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$) y transmitancia óptica ($\sim 80\%$) encontrados en In_2O_3 y $\text{SnO}_2:\text{F}$ son comparables con los reportados para este tipo de OCTs preparados por técnicas tanto físicas como químicas. Todo esto abre la posibilidad de preparar nuevos OCTs utilizando este equipo, los cuales se estudian en capítulos posteriores.

Capítulo 4

Se estudiaron las propiedades de un nuevo óxido conductor transparente, el óxido de indio dopado con tungsteno (IWO), el cual se diseñó siguiendo reglas empíricas para su preparación. En la copirólisis existen dos opciones para la preparación de óxidos conductores multi-componentes: en la primera se deben tener las dos sales metálicas disueltas en el mismo disolvente y posteriormente lanzarlas sobre el sustrato; la segunda opción es rociar sobre el sustrato los dos precursores por separado a través de boquillas rociadoras distintas. Este último método es más complicado de desarrollar y por lo tanto se debe modificar el diseño del dispositivo de preparación

de películas descrito en el capítulo 3. Por ello, en este trabajo se utilizó la primera alternativa para la preparación de IWO, debido a que en la técnica de rocío pirolítico se deben utilizar sales metálicas solubles en algún disolvente con baja tensión superficial. Se preparó un precursor de tungsteno que es soluble en etanol/agua, ya que el tricloruro de indio también es soluble en esta mezcla de disolventes; partiendo de una disolución de cloruro de indio/paratungstato en etanol/agua, se prepararon películas de IWO con propiedades de óxido conductor transparente. Se comprobó por medio de estudios de fotoemisión, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución y por mediciones eléctricas, que el tungsteno actúa como un dopante activo en el óxido de indio, y como se esperaba, forma semiconductores tipo n. Sin embargo, en este nuevo conductor transparente se lograron resistividades del orden de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$, las cuales son mayores en un orden de magnitud que las encontradas en los óxidos conductores transparentes clásicos ($10^{-4} \Omega\text{-cm}$), esto se debe a que el límite de solubilidad de W en la matriz de óxido de indio es baja ($\sim 2\%$ at.), por lo cual se no se alcanzan los niveles de concentración de electrones libres en la banda de conducción adecuados para obtener altas conductividades.

A partir de las teorías de dispersión por impurezas ionizadas utilizadas en la descripción las propiedades eléctricas de los óxidos conductores clásicos con impurezas mono-cargadas, se predijo que este nuevo tipo de conductores (con impurezas cargadas mayores a 1) presentarán movilidades menores que las encontradas en OCTs con impurezas mono-cargadas. Sin embargo, de nuestros resultados y de los reportados en la literatura (dopaje de In_2O_3 con molibdeno), se observó que las teorías no concuerdan o no permiten explicar lo encontrado en los experimentos, ya que en este tipo de nuevos OCTs se obtienen movilidades comparables e incluso mayores a las encontradas en óxido de indio dopado con estaño, aunque presentan conductividades comparables o menores a éste. Esto abre la posibilidad de preparar óxidos conductores transparentes con alta movilidad de portadores, que pueden ser útiles en nuevas aplicaciones. Además, debido a que se utilizan metales de transición, se prevé que es posible modular la transparencia/absorbancia/reflectancia de este tipo de conductores por medio de la inyección de electrones/iones vía procesos electroquímicos.

De la misma forma que en $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, las películas de IWO presentan la estructura cúbica del óxido de indio tipo corindón, sin residuos de ninguna fase de óxido de tungsteno; sin embargo, a altas concentraciones de W en la solución de partida, se encontró por microscopía electrónica de alta resolución que existe óxido de tungsteno amorfo acumulado en las fronteras de grano del IWO, esto hace que la movilidad de Hall disminuya drásticamente después del límite de solubilidad de tungsteno en la matriz de In_2O_3 . Como se observó en óxido de estaño, también en el óxido de indio dopado con distintas impurezas donadoras (Sn y W), existe la reducción de la banda prohibida, la cual compite con el efecto Moss-Burstein. Aún existe discrepancia en cuál es el mecanismo de conducción dominante en este tipo de OCTs, debido a que el W y el Mo pueden presentar distintos estados de oxidación. Como es de esperarse, si se tienen impurezas ionizadas con carga 3+, los electrones se dispersan más (movilidades menores) que cuando se encuentran impurezas con carga 1+; lo cual abre la posibilidad, debido a la alta movilidad, que el W en la matriz de In_2O_3 se

encuentre como impureza monocargada, es decir, como W^{4+} . Sin embargo, el Sn también se encuentra como impureza con carga 1+, pero se obtienen movilidades de Hall menores a las encontradas en $In_2O_3:W$ e $In_2O_3:Mo$; entonces, la alta movilidad se puede deber a la naturaleza de los metales de transición, debido a que en $In_2O_3:Ti$, también se han presentado movilidades mayores que el $In_2O_3:Sn$.

Capítulo 5

Se estudiaron por primera vez las propiedades del sistema $ZnO-SnO_2$ (ZO-TO) dopado con flúor. Se observaron los efectos de las impurezas donadoras sobre las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas del sistema ZO-TO. Los óxidos binarios tales como ZO y TO son sólidos inorgánicos con una energía de transición óptica grande, en forma estequiométrica éstos se consideran aislantes. La relativa alta conductividad de éstos, se debe a la presencia de vacancias de oxígeno, las cuales producen estados donadores o bandas de impureza cerca de la banda de conducción. De la misma forma que en los óxidos binarios, en películas delgadas del sistema ZO-TO, las vacancias de oxígeno producen electrones libres, dando lugar a películas con resistividades eléctricas de alrededor de $6 \Omega\text{-cm}$. Además, se ha reportado en la literatura que los iones flúor que sustituyen a los iones oxígeno en las redes de distintos óxidos conductores, tales como el ZnO , SnO_2 , In_2O_3 y CdO , dan lugar a óxidos conductores con resistividades eléctricas menores que los conductores no dopados. Por ello, se decidió probar este tipo de impurificación en el sistema ZO-TO, con el objetivo de disminuir la resistividad; efectivamente, con el dopaje con F se alcanzaron resistividades eléctricas menores que en el sistema no dopado.

Se encontró por medio de distintas técnicas experimentales, que en las películas de ZO-TO, se comportan de una forma similar a los óxidos binarios correspondientes, es decir que cuando se presentan las vacancias de oxígeno y se dopa con aniones con carga menor que el oxígeno, es posible obtener óxidos conductores transparentes que combinan las propiedades ópticas y químicas de los óxidos que lo forman. Además, a partir consideraciones teóricas, se encontró que en las películas de ZO-TO, el mecanismo de dispersión por impurezas ionizadas presenta poca relevancia, debido a la baja concentración de electrones libres y a que los tamaños de grano son muy pequeños (~ 5 nm); por ello se encontró que la dispersión de fronteras de grano es el mecanismo dominante, lo cual concuerda con el modelo utilizado para este tipo de mecanismo de conducción. Por ello, con el fin de lograr resistividades menores, se deben realizar investigaciones en donde se desarrolle un método para lograr que aumente el tamaño de grano, para así obtener mayores movilidades de los portadores de carga y por ende lograr mayores conductividades.

Conclusiones generales

A través de la comparación de los resultados reportados por otros grupos de investigación, se comprobó que el dispositivo utilizado para el crecimiento de películas delgadas es adecuado para la preparación de películas delgadas de óxidos conductores transparentes basados en óxidos de indio, estaño y zinc. El dispositivo que se construyó emplea la técnica de rocío pirolítico neumático, en el cual se obtienen altas velocidades de crecimiento, propiedades reproducibles, películas sobre distintos sustratos de tamaño adecuado para su estudio a nivel laboratorio y un control automático del rociado y de la temperatura de sustrato.

Utilizando diversas técnicas experimentales, tales como estudios de fotoemisión por XPS, transmisión óptica, microscopía electrónica de barrido y de alta resolución, microscopía de fuerza atómica, difracción de rayos X, efecto Hall y van der Pauw, espectroscopia de rayos X dispersados, etc; se lograron estudiar diversos óxidos conductores transparentes, desde la determinación de sus propiedades, hasta el desarrollo de algunas de sus aplicaciones. Esto condujo a la publicación de los resultados en distintas revistas de circulación internacional y el desarrollo e implementación de esta técnica en el laboratorio de películas delgadas del Instituto de Física UNAM.

Basándose en modelos matemáticos fue posible explicar las propiedades eléctricas y ópticas de distintos óxidos conductores y definir cuáles son sus parámetros óptimos de preparación. A través de esto, se propuso un método de discriminación de los mecanismos de transporte en óxidos conductores transparentes. Además, por estudios de fotoemisión se encontró el fenómeno de reducción de la banda prohibida en óxidos conductores, el cual, hasta donde se sabe no se había reportado.

Con el propósito de preparar óxidos conductores con propiedades similares o superiores a los ya estudiados, se prepararon dos conductores transparentes que no se habían reportado en la literatura especializada, el óxido de indio dopado con tungsteno (IWO) y el óxido de zinc-óxido de estaño dopado con flúor (ZO-TO:F); los cuales, a pesar de que presentan propiedades eléctricas inferiores a ITO y FTO, es posible encontrar o diseñar nuevas aplicaciones en donde no se requiera una alta conductividad.

Lista de artículos realizados durante el doctorado

A. Incluidos en la tesis

1. Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO₂ and ZnO-SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis.
A. Martínez, D. Acosta, *Thin Solid Films*. 483 (2005) 107-113. (En capítulo 3 y 5).
2. Effect of SnO₂ on the photocatalytical properties of TiO₂ films.
A. Martínez, D. Acosta, G. Cedillo, *Thin Solid Films* 490 (2005) 118-123. (En capítulo 1).
3. Properties of transparent zinc-tin oxide conducting films prepared by chemical spray pyrolysis.
A. Martínez, A.; B. García, D. Acosta, *American Institute of Phys. Conf. Proceed.* 772(2005) 187-188. (En capítulo 5).
4. Structural and electrochemical studies of WO₃/FTO thin films deposited by spray pyrolysis.
J. Ortega, A. Martínez, D. Acosta. Aceptado en *Solar Energy Mater. Solar Cells*. (En capítulo 1)
5. Study of a new transparent conducting oxide: Tungsten doped indium oxide.
A. Martínez, D. Acosta. En escritura. (En capítulo 4).

B. No incluidos en la tesis

1. Phase behavior of symmetric binary mixtures with partially miscible components in slit-like pores: Density functional approach.
A. Martínez, O. Pizio, S. Sokolowski, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 6008.
2. Phase behavior of symmetric binary mixtures with partially miscible components in slit-like pores, Application of the fundamental measure density functional approach.
A. Martínez, O. Pizio, A. Patrykiewicz, S. Sokolowski, *J. Phys: Condensed Matter*. 15 (2003) 2269.
3. Phase diagrams for a binary mixture confined in narrow slit-like pores with energetically heterogeneous walls from a lattice meanfield approach.
A. Martínez, O. Pizio, A. Patrykiewicz, S. Sokolowski, *J. Phys: Condensed Matter* 15 (2003) 3107.
4. Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering.
A. Martínez, D. Acosta, A. Lopez, *J. Phys: Condensed Matter* 16 (2004) S2335.
5. Wetting layer around InAs/GaAs quantum dots studied by reflectance difference spectroscopy.
Y.H. Chen, P. Jin, L.Y. Liang, X.L. Ye, Z.G. Wang, A. Martínez. En escritura.

REFERENCIAS

- [1] D.S. Ginley, C. Bright, "Transparent conducting oxides", *MRS Bull.* 25 (8) (2000) 15.
- [2] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, "Transparent conductors – A status review", *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [3] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, "Transparent p-type conducting oxides: Design and fabrication of p-n heterojunctions", *MRS Bull.* 25 (8) (2000) 28.
- [4] C.G. Granqvist, A. Hultaker, "Transparent conducting ITO films: new developments and applications", *Thin Solid Films* 411 (2002) 1.
- [5] Hamberg, C.G. Granqvist, K.F. Berggren, B.E. Sernelius, L. Engström, "Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 ", *Phys. Rev. B* 30 (1984) 3240.
- [6] H. Ohta, K. Nomura, H. Hiramatsu, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, "Frontier of transparent oxide semiconductors", *Solid-State Electronics* 47 (2003) 2261.
- [7] B.G. Lewis, D.C. Paine, "Applications and processing of transparent conducting oxides", *MRS Bull.* 25(8)(2000)22.
- [8] R.G. Gordon, "Criteria for choosing transparent conductors", *MRS Bull.* 25(8)(2000) 52.
- [9] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, "Characterization of transparent conducting oxides", *MRS Bull.* 25 (8) (2000) 58.
- [10] T. Minami, "New n-type transparent conducting oxides", *MRS Bull.* 25 (8) (2000) 38.
- [11] A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Cang, T.J. Marks, "Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides", *MRS Bull.* 25 (8) (2000) 45.
- [12] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Rinehart and Winston, N.Y. (1976).
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6a ed., J.W. & Sons. USA (1995).
- [14] S.M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, J. Wiley, N.Y. (2002).
- [15] J.C. Manificer, L. Szepessy, J.F. Bresse, M. Perotin, R. Struck, " In_2O_3 :Sn and SnO_2 :F films – applications to solar energy conversion; part I – preparation and characterization", *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 109.
- [16] A.I. Martinez, D.R. Acosta, "Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO_2 and ZnO-SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films* 483 (2005) 107.
- [17] Y. Meng, X. Yang, H. Chen, J. Shen, Y. Jiang, Z. Zhang, Z. Hua, "A new transparent conductive thin film In_2O_3 :Mo", *Thin Solid Films* 394 (2001) 219.
- [18] A.J. Nozik, "Optical and electrical properties of Cd_2SnO_4 : A defect semiconductor", *Phys. Rev. B* 6 (1972) 453.
- [19] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, B. Zhao, J. Huang, "p-type ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering at different ammonia concentrations", *Materials Letters* 57 (2003) 3311
- [20] F. Gervais, "Optical conductivity of oxides", *Mater. Sci. Eng. R* 39 (2002) 29.
- [21] H. Haitjema, "Spectrally selective tin oxide and indium oxide coatings", PhD Thesis Technische Universiteit Delf, Países Bajos 1989.
- [22] V.L. Bonch-Bruyevich, *The Electronic Theory of Heavy Doped Semiconductors*, American Elsevier Publishing Company inc. EE.UU. (1996).
- [23] N.F. Mott, W.D. Twose, "The theory of Impurity Conduction", *Adv. Phys.* 10 (38)(1961) 107.
- [24] O. Katz, A. Horn, G. Bahir, J. Salzman, "Electron Mobility in an AlGaIn/GaN Two-Dimensional Electron Gas I - Carrier Concentration Dependent Mobility", *IEEE Trans. Electron Dev.* 50 (2003) 2002.
- [25] V.A. Johnson, K. Lark-Horovitz, "Transition from classical to quantum statistics in germanium semiconductors at low temperature", *Phys. Rev.* 71 (1947) 374.
- [26] B. Van Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices*, libro electrónico ubicado en: <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/>.

- [27] Erginsoy, "Neutral impurity scattering in semiconductors", *Phys. Rev.* 79 (1950) 1013
- [28] B. Thangaraju, "Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped tin oxide thin films from SnCl₂ precursor", *Thin Solid Films* 402 (2002) 71.
- [29] Conwell, V.F. Weisskopf, "Theory of impurity scattering in semiconductors", *Phys. Rev.* 77 (1950) 388.
- [30] R.H. Bube, *Electronic Properties of Crystalline Solids: An Introduction to Fundamentals*, Academic Press, Nueva York 1974.
- [31] B.K. Ridley, "Reconciliation of the Comwell-Weisskopf and Brooks-Herring formulae for charged impurity scattering in semiconductors: Third body interference", *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977) 1589.
- [32] J.J.Ph. Elich, E.C. Boslooper, H. Haitjema, "Electrical properties of sprayed tin oxide layers", *Thin Solid Films* 177 (1989) 17.
- [33] J.Y.W. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films", *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247.
- [34] J.W. Orton, M.J. Powell, "The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors", *Rep. Prog. Phys.* 43 (1980) 1263.
- [35] R.L. Petritz, "Theory of photoconductivity in semiconductor films", *Phys. Rev.* 104 (1956) 1508.
- [36] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, A. Messad, "Correlation between structural and electrical properties of sprayed tin oxide films with and without fluorine doping", *Thin Solid Films* 197 (1991) 129.
- [37] A.P. Roth, D.F. Williams, "Properties of zinc oxide films prepared by the oxidation of diethyl zinc", *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 6685.
- [38] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, John Wiley and Sons, USA (1983).
- [39] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin Films Solar Cells*, Plenum Press, N. Y.(1983).
- [40] S. M. Goodnick, P. Lugli, "Effect of electron-electron scattering on nonequilibrium transport in quantum-well systems", *Phys. Rev. B* 37 (1988) 2578.
- [41] M.W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, Institute of Physics Publishing, Bristol (2003).
- [42] P.V. Pavlov, A.F. Jojlov, *Física del estado sólido*, Editorial Mir, Moscu (1987).
- [43] H. Frohlich, *Theory of dielectrics. Dielectric constant and dielectric loss. Monographs an the physics and chemistry of materials 42*. Oxford Science Publication, 2a ed. New York (1986).
- [44] Hamberg, C.G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows", *J. Appl. Phys.* 60 (11) (1986) R123.
- [45] T.S. Moss, "The interpretation of the properties of indium antimonide", *Proc. Phys. Soc. London Ser. B.* 67 (1954) 775.
- [46] Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb", *Phys. Rev. B* 93 (1954) 632.
- [47] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, "Electrical and optical properties of amorphous indium oxide", *J. Phys.: Condens. Mater.* 2 (1990) 6207.
- [48] J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, "Amorphous indium oxide", *Thin Solid Films* 195 (1991) 23.
- [49] M.-Z. Huang, W.Y. Ching, "Calculation of optical excitations in cubic semiconductors. I. Electronic structure and linear response", *Phys. Rev. B* 47 (1993-I) 9449.
- [50] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt, "Electronic Structure of antimony-doped tin oxide", *Phys. Rev. B* 51 (1995-II) 13972.
- [51] N. Taga, S. Ohnishi, Y. Kaneta, Y. Shigesato, "Study on Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Indium Oxide by First-Principles Calculations", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 5551.
- [52] Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata, "Electronic Structures and Optical Properties of ZnO and In₂O₃", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 3453.
- [53] Odaka, Y. Shigesato, T. Murakami, S. Iwata, "Electronic Structure Analyses of Sn-doped In₂O₃", *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 3231.
- [54] O.N. Mryasov, A.J. Freeman, "Electronic band structure of indium tin oxide

- and criteria for transparent conductive behavior”, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 233111-1.
- [55] E. Gerlach, M. Rautenberg, “The dynamical conductivity for ionized impurity scattering”, *Phys. Status Solidi B* 65 (1974) K13.
- [56] E. Gerlach, P. Grosse, M. Rautenberg, W. Senske, “Dynamical conductivity and plasmon excitations in Bi”, *Phys. Status Solidi B* 75 (1976) 553. (b) E. Gerlach, M. Rautenberg, “The dynamical conductivity of electrons in semiconductors assuming scattering by dislocations”, *Phys. Status Solidi B* 67 (1975) 519.
- [57] Hamberg, C.G. Granqvist, “Optical properties of transparent and heat-reflecting indium tin oxide films: Refinements of a model for ionised impurity scattering”, *J. Appl. Phys.* 59 (8) (1986) 2950.
- [58] E. Gerlach, “A new method for calculating ionized impurity scattering in semiconductors”, *Phys. Status Solidi B* 61 (1974) K97. (b) J. Linhard, “On the properties of a gas of charged particles”, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 28 (1954) 1.
- [59] S.K. Singwi, A.Sjolander, M.P. Tosi, R.H. Land, “Electron correlation at metallic densities-IV”, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 1044.
- [60] P. Vashista, S.K. Singwi “Electron correlation at metallic densities-V”, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 875.
- [61] L. Eckertová, *Physics of Solid Films*, Plenum Press, NY(1977).
- [62] Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass*, Springer-Verlag-Berlin Heidelberg, Germany (1997).
- [63] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films (Deposition and Structure)*, Academic Press, N.Y. (2002).
- [64] Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki, H. Funakubo, “Highly-conducting indium-tin-oxide transparent films fabricated by spray CVD using ethanol solution of indium (III) chloride and tin (II) chloride”, *Thin Solid Films* 409 (2002) 46.
- [65] T. Maruyama, K. Fukui, “Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition”, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3848.
- [66] T. Maruyama, K. Tabata, “Indium-Tin Oxide “Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition from Metal Acetates”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L355.
- [67] L.A. Minea, D.M. Hoffman, “Low pressure chemical vapor deposition of Fluorine-doped indium oxide Films from an indium alkoxide complex”, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2392.
- [68] T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskela, “Atomic layer deposition growth of zirconium doped In_2O_3 films”, *Thin Solid Films* 440 (2003) 152.
- [69] E.B. Yousfi, B. Weinberger, F. Donsanti, P. Cowache, D. Lincot, “Atomic layer deposition of zinc oxide and indium sulfide layers. for Cu In,Ga Se thin-film solar cells”, *Thin Solid Films* 387 (2001) 29.
- [70] Martin, J.P. Espinos, A. Justo, J.P. Holgado, F. Yubero, A.R. Gonzalez-Elipe, “Preparation of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films by ECR plasma enhanced CVD”, *Surf. Coat.Technol.* 151 –152 (2002) 289.
- [71] Wang, J.R. Babcock, N.L. Edleman, A.W. Metz, M.A. Lane, R. Asahi, V. P. Dravid, C.R. Kannewurf, A.J. Freeman, T. J. Marks, “Indium-cadmium-oxide films having exceptional electrical conductivity and optical transparency: Clues for optimizing transparent conductors”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* 2001 June 19; 98(13): 7113–7116.
- [72] F. Arefi-Khonsari, N. Bauduin, F. Donsanti, J. Amouroux, “Deposition of transparent conductive tin oxide thin films doped with fluorine by PACVD”, *Thin Solid Films* 427 (2003) 208.
- [73] T.H. Fang, W.J. Chang, “Effect of freon flow rate on tin oxide thin films deposited by chemical vapor deposition”, *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 175.
- [74] P. Rajaram, Y.C. Goswami, S. Rajagopalan, V.K. Gupta “Optical and structural properties of SnO_2 films grown by a low-cost CVD technique”, *Mater. Lett.* 54 (2002) 158.
- [75] Szanyi, “The origin of haze in CVD tin oxide thin films”, *Appl. Surf. Sci.* 185 (2002) 161.
- [76] J.P. Upadhyay, S.R. Vishwakarma, H.C. Prasad, “Studies of electrical and optical properties of $\text{SnO}_2\text{:P}$ films”, *Thin Solid Films* 169 (1989) 195.
- [77] D. Belanger, J.P. Dodelet, B.A. Lombos, J.I. Dickson, “Thickness dependence

- of transport properties of doped crystalline tin oxide films”, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. Technol.* 132 (1985) 1398.
- [78] M. Aceves, A. Malik, R. Murphy, “The FTO/SRO/Si as a Radiation sensor”, Sensor and Chemometrics, Kerala-India 2001 pags. 1-25. Editado por Maria Teresa Ramírez.
- [79] G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde, “Thin layers deposited by the pyrosol process”, *Thin Solid Films* 77 (1981) 81.
- [80] E. Benamar, M. Rami, C. Messaoudi, D. Sayah, A. Ennaoui, “Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis”, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 56 (1999) 125.
- [81] F.M. Amanullah, K.J. Pratap, V. Hari Babu, “Compositional analysis and depth profile studies on undoped and doped tin oxide films prepared by spray technique”, *Mater. Sci. Eng. B* 52 (1998) 93.
- [82] J.C. Manificer, L. Szepessy, J.F. Bresse, M. Perotin, R. Struck, “In₂O₃:Sn and SnO₂:F films – applications to solar energy conversion; part II-preparation and characterization”, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 163.
- [83] J.J. Prince, S. Ramamurthy, B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, “Spray pyrolysis growth and material properties of In₂O₃ films”, *J. Crys. Growth* 240 (2002) 142.
- [84] H. Bisht, H.T. Eun, A. Mehrtens, M.A. Aegerter, “Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates”, *Thin Solid Films* 351 (1999) 109.
- [85] H. Köstlin, R. Jost, W. Lems, “Optical and electrical properties of doped In₂O₃ films”, *Phys. Stat. Sol. A* 29 (1975) 87.
- [86] Malik, R. Nunes, R. Martins, “The cubic to hexagonal phase transition in spray deposited tin-doped indium oxide films”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 481 (1998) 599.
- [87] G. Mavrodiev, M. Gajdardziska, N. Novkovski, “Properties of SnO₂:F films prepared on glass substrates by the spraying method”, *Thin Solid Films* 113 (1984) 93.
- [88] Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai, I. Imai, “Optical and electrical properties of tin oxide films”, *J. Phys. Soc. Japan* 13 (1958) 296.
- [89] Fantini, I. Torriani, “The compositional and structural properties of sprayed SnO₂:F thin films”, *Thin Solid Films* 138 (1986) 255.
- [90] S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasamy, “Preparation and properties of sprayed undoped and fluorine doped tin oxide films”, *Mater. Sci. Eng. B* 57 (1999) 127.
- [91] F.M. Amanullah, M.S. Al-Mobarak, A.M. Al-Dhafiri, K.M. Al-Shibani, “Development of spray technique for the preparation of thin films and characterization of tin oxide transparent conductors”, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 247.
- [92] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra, “Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films”, *J. Appl. Phys.* 51(12) (1981) 6243.
- [93] J. Aranovich, A. Ortiz, R.H. Bube, “Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications”, *J. Vac. Sci. Technol.* 16(4) (1979) 994.
- [94] J.-H. Lee, B.-O. Park, “Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment”, *Materials Science and Engineering B* 106 (2004) 242.
- [95] R. Ferro, J.A. Rodriguez, “Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films* 347 (1999) 295. (b) R. Ferro, J. A. Rodríguez,, O. Vigila, A. Morales-Acevedo, “Chemical composition and electrical conduction mechanism for CdO:F thin films deposited by spray pyrolysis”, *Mater. Sci. Eng. B* 87 (2001) 83.
- [96] M.D. Uplane, P.N. Kshirsagar, B.J. Lokhande, C.H. Bhosale, “Characteristic analysis of spray deposited Cadmium oxide thin films”, *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000) 75.
- [97] T. Tätte, T. Avarmaa, R. Löhmus, U. Mäeorg, M.-E. Pistol, R. Raid, I. Sildos, A. Löhmus, “Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method”, *Mater. Sci. Eng. C* 19 (2002)
- [98] G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, H. Wenbin, “Crystallization behavior of nanometer-sized Al₂O₃ composite coatings prepared by electroless deposition”, *Mater. Lett.* 59 (2005) 391.
- [99] M.J. Alam, D.C. Cameron, “Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by

- sol-gel process”, *Surf. Coat. Tech.* 143-144 (2001) 776.
- [100] Y. Djaoued, V.H. Phong, S. Badilescu, P.V. Ashrit, F.E. Girouard, V.V. Truong, “Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems”, *Thin Solid Films* 293 (1997) 108.
- [101] H. Tomonaga, T. Morimoto, “Indium-tin oxide coatings via chemical solution deposition”, *Thin Solid Films* 392 (2001) 243.
- [102] M-S. Tsai, C-L. Wang, M-H. Hon, “The preparation of ITO films via a chemical solution deposition process”, *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 95.
- [103] H. Cachet, A. Gamard, G. Campet, B. Jousseume, T. Toupance, “Tin dioxide thin films prepared from a new alkoxyfluorotin complex including a covalent Sn-F bond”, *Thin Solid Films* 388 (2001) 41.
- [104] Y. Zhang, J. Weng, Y. Zhang, L. Xu, J. Xu, X. Huang, K. Chen, “Effects of the electrochemical deposition conditions on the properties of ZnO polycrystalline thin film”, *Physica E* 27 (2005) 183.
- [105] K.F. Huang, T.M. Uen, Y.S. Gou, C.R. Huang, H.C. Yang, “Temperature dependence of transport properties of evaporated indium tin oxide films”, *Thin Solid Films* 148 (1987) 7.
- [106] Y. Meng, X. Yang, H. Chen, J. Shen, Y. Jiang, Z. Zhang, Z. Hua, “Molybdenum-doped indium oxide transparent conductive thin films”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002) 288.
- [107] H.L. Ma, D.H. Zhang, P. Ma, S.Z. Win, S.Y. Li, “Preparation and properties of transparent conducting indium tin oxide films deposited by reactive evaporation”, *Thin Solid Films* 263 (1995) 105.
- [108] S. Kasiviswanathan, V. Srinivas, A.K. Kar, B.K. Mathur, K.L. Chopra, “Observations of deviation of electronic behaviour of indium tin oxide film at grain boundary using scanning tunneling microscope”, *Solid State Comm.* 101 (1997) 831.
- [109] K.G. Gopchandran, B. Joseph, J.T. Abraham, P. Koshy, V.K. Vaidyan, “The preparation of transparent electrically conducting indium oxide films by reactive vacuum evaporation”, *Vacuum* 48 (1997) 547.
- [110] Z. Stryhal, J. Pavlik, S. Novak, A. Mockova, V. Perina, K. Veltrusska, “Investigations of SnO₂ thin films prepared by plasma oxidation”, *Vacuum* 67 (2002) 665.
- [111] T.K.S. Wong, W.K. Man, “Scanning probe microscopy and tunneling measurements of polycrystalline tin oxide films”, *Thin Solid Films* 287 (1996) 45.
- [112] W.D. Westwood, Sputter Deposition, Notes of the American Vacuum Society, Ottawa Canada 1997.
- [113] T. Motohiro, “Applications of Monte Carlo simulation in the analysis of a sputter-deposition process” *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 189. (b) K.-H. Muller, “Monte Carlo calculation for structural modifications in ion-assisted thin film deposition due to thermal spikes”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 184.
- [114] Y. Ohhata, F. Shinoki, S. Yoshida, “Optical properties of R.F. reactive sputtered tin doped In₂O₃ films”, *Thin Solid Films* 59 (1979) 255.
- [115] T. Minami, T. Yamamoto, Y. Toda, T. Miyata, “Transparent conducting zinc-co-doped ITO films prepared by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* 373 (2000) 189.
- [116] Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk, “Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films”, *Thin Solid Films* 326 (1998) 72.
- [117] C.M. Hsu, J.W. Lee, T.H. Meen, W.T. Wu, “Preparation and characterization of Ni-indium tin oxide cosputtered thin films for organic light-emitting diode applications”, *Thin Solid Films* 474 (2005) 19.
- [118] Suzuki, Y. Maeda, Y. Sawada, “Enhanced electrical conductivity of indium tin oxide films by Ag addition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 34.
- [119] H.K. Kim, C.C. Li, G. Nykolak, P.C. Becker, “Photoluminescence and electrical properties of erbium-doped indium oxide films prepared by RF sputtering”, *J. Appl. Phys.* 76(12) (1994) 8209.
- [120] Y.S. Jung, Y.W. Choi, H.C. Lee, D.W. Lee, “Effects of thermal treatment on the electrical and optical properties of silver-based indium tin oxide metal indium tin oxide structures”, *Thin Solid Films* 440 (2003) 278.
- [121] Safi, R.P. Howson, “The properties of reactively-sputtered, stoichiometry-controlled

- and optimum-conductivity transparent indium oxide films as a function of their titanium, aluminum and zinc content; comparison with the use of tin as a dopant”, *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 115.
- [122] Z. Wang, X. Hu, “Structural and electrochemical characterization of ‘open-structure’ ITO films”, *Thin Solid Films* 392 (2001) 22.
- [123] V. Teixeira, H.N. Cui, L.J. Meng, E. Fortunato, R. Martins, “Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications”, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 70.
- [124] Martel, F. Caballero-B, P. Bartolo-P., A. Iribarren, R. Castro-R., A. Zapata-N., J.L. Peña, “Chemical and phase composition of SnO_x:F films grown by DC reactive sputtering”, *Suf. Sci. Technol.* 148 (2001) 103.
- [125] E. Leja, J. Korecki, K. Krop, K. Toll, “Phase composition of SnO_x thin films obtained by reactive D.C. sputtering”, *Thin Solid Films* 59 (1979) 147.
- [126] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, B. Zhao, J. Huang, “p-type ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering at different ammonia concentrations”, *Materials Letters* 57 (2003) 3311.
- [127] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, S. Takata, “Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering”, *J. Cryst. Growth* 117 (1992) 370.
- [128] S.Y. Chu, W. Water, J.T. Liaw, “Influence of post-deposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering”, *J. European Ceramic Soc.* 23 (2003) 1593.
- [129] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii, T. Minami, “Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* 434 (2003) 14.
- [130] T. Miyata, S. Suzuki, M. Ishii, T. Minami, “New transparent conducting thin films using multicomponent oxides composed of ZnO and V₂O₅ prepared by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* 411 (2002) 76.
- [131] J.M. Phillips, R. J. Cava, G.A. Thomas, S.A. Carter, J.Kwo, T. Siegrist, J.J. Krajewski, J.H. Marshall, W.F. Peck Jr., D.H. Rapkine, “Zinc-indium-oxide: A high conductivity transparent conducting oxide”, *Appl. Phys. Lett.* 67 (15) (1995) 2246.
- [132] R. P. Howson, W. Qin, M. Akizuki, J. Matsuo, G. Takaoka, I. Yamada, “Indium oxide film formation by O₂ cluster ion-assisted deposition”, *Mater. Chem. Phys.* 54 (1998) 258.
- [133] J.C.C. Fan, “Preparation of Sn-doped In₂O₃ (ITO) films at low deposition temperatures by ion-beam sputtering”, *Appl Phys. Lett.* 34 (1979) 515.
- [134] J.S. Cho, S.K. Koh, K.H. Yoon, “Microstructure and electrical properties of indium oxide thin films prepared by direct oxygen ion-assisted deposition”, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1065.
- [135] S. Laux, N. Kaiser, A. Zöller, R. Götzelmann, H. Lauth and H. Bernitzki, “Room-temperature deposition of indium tin oxide thin films with plasma ion-assisted evaporation”, *Thin Solid Films* 335 (1998) 1-5.
- [136] S.K. Song, “Characteristics of SnO_x films deposited by reactive-ion-assisted deposition”, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 11 137.
- [137] A. Kuroyanagi, “Crystallographic characteristics and electrical-properties of al-doped ZnO thin-films prepared by ionized deposition”, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 5492.
- [138] J. W. Seong, K. H. Kim, Y. W. Beag, S. K. Koh, K. H. Yoon, “Effect of low substrate deposition temperature on the optical and electrical properties of Al₂O₃ doped ZnO films fabricated by ion beam sputter deposition”, *J. Vacuum Sci. Technol. A* 22 (2004) 1139.
- [139] Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Okuda, “Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films* 411 (2002) 23.
- [140] Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama, M. Okuda, “Pulsed Laser Deposition of Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films in Magnetic Field Perpendicular to Plume”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L401.
- [141] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Motoyama, K. Murai “Pulsed Laser Deposition of Crystalline Indium Tin Oxide Films at Room Temperature by Substrate Laser Irradiation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L377.

- [142] F. J. Lamelas, S. A. Reid, "Thin-film synthesis of the orthorhombic phase of SnO_2 ", *Phys. Rev. B* 60 (1999) 9347.
- [143] A.V. Singh, M. Kumar, R.M. Mehra, A. Wakahara, A. Yoshida, "Al-doped zinc oxide (ZnO:Al) thin films by pulsed laser", *J. Indian Inst. Sci.* 81 (2001) 527.
- [144] M. Ritala, M. Leskela, "Atomic layer epitaxy a valuable tool for nanotechnology?", *Nanotechnology* 10 (1999) 19.
- [145] S.K. Kim, C.S. Hwang, S.H.K. Park, S.J. Yunb, "Comparison between ZnO films grown by atomic layer deposition using H_2O or O_3 as oxidant", *Thin Solid Films* 478 (2005) 103.
- [146] T. Takeuchi, K. Shoji, T. Tadano, I. Dotecita, S. Onodera, "Preparation of sub-nanometer thickness-controlled tin dioxide films by pulsed atomic-layer CVD", *Thin Solid Films* 442 (2003) 98.
- [147] (a) T. Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe, "New transparent conductive films: FTO coated ITO", *Thin Solid Films* 445 (2003) 241. (b) T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, N. Tanabe, "FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiology A: Chem* 164 (2004) 199.
- [148] J. Dutta, P. Roubeau, T. Emeraud, J.-M. Laurent, A. Smith, F. Leblanc, J. Perrin, "Application of pyrosol deposition process for large-area deposition of fluorine-doped tin dioxide thin films", *Thin Solid Films* 239 (1994) 150.
- [149] Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, S. Kumazawa, S. Shibutani, J. Nakajima, T. Arita, H. Ohyama, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, "A pyrosol process to deposit large-area $\text{SnO}_2\text{:F}$ thin films and its use as a transparent conducting substrate for CdTe solar cells", *Solar Energy Mater. Solar Cells* 67 (2001) 179.
- [150] O.S. Heavens, *Optical properties of thin solid films*, Dover Publications, Nueva York 1995.
- [151] J.S. Horwitz, J.A. Sprague, "Films nucleation and film growth in pulsed laser deposition of ceramics", en *Pulsed laser deposition of thin films*, Editado por B. D. Chrisey y G.K. Hubler, J Willey Nueva York 1994.
- [152] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, H. Ozono, "Highly electrically conductive indium-tin-oxide thin films epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia (100) by pulsed-laser deposition", *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2740.
- [153] N. Taga, M. Maekawa, Y. Shigesato, I. Yasui, M. Kakei, T.E. Haynes, "Deposition of heteroepitaxial In_2O_3 thin films by molecular beam epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 6524.
- [154] P.B. Barua, "Crystal growth and recrystallization during structure evolution of thin films", en *Diagnostics and applications of thin films: Proceedings of the international summer school, 27th May-5th June 1991*, Editado por L. Eckertova y T. Ruzicka, Institute of Physics Bristol (1992).
- [155] McCarroll, G. Ehrlich, "Trapping and Energy Transfer in Atomic Collisions with a Crystal Surface", *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 523
- [156] M. Kojima, F. Takahashi, K. Kinoshita, T. Nishibe, M. Ichidate, "Transparent furnace made of heat mirror", *Thin Solid Films* 392 (2001) 349.
- [157] D.J. Lawrence, J.G. Stenger, "Fabrication of electrochromic devices in an undergraduate laboratory", *University/Government/Industry Microelectronics Symposium 2001, Proceedings of the Fourteenth Biennial*, 17-20 (2001) 86.
- [158] T.S. Tung, L.C. Chen, K.C. Ho, "An indium hexacyanoferrate-tungsten oxide electrochromic battery next term with a hybrid K^+/H^+ -conducting polymer electrolyte", *Solid State Ionics* 165 (2003) 257.
- [159] C.G. Granqvist, A. Zens, J. Isidorsson, M. Kharrazi, L. Kullman, T. Lindström, G.A. Niklasson, C.G. Ribbing, D. Rönnow, M. Stromme Mattsson, M. Veszelei, "Towards the smart window: progress in electrochromics", *J. Non-Crystalline Solids* 218 (1997) 273.
- [160] K.H. Heckner, A. Kraft, "Similarities between electrochromic windows and thin film batteries", *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 899.
- [161] C.G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998", *Solar Energy Mater. Solar Cells* 60 (2000) 201.
- [162] Chemseddine, R. Morineau, J. Livage "Electrochromism of colloidal tungsten oxide", *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 357.

- [163] L.D. Kadam, P.S. Patil, "Studies on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique", *Solar Energy Mater. Solar Cells* 69 (2001) 361-366.
- [164] P.M.S. Monk, S.P. Akhtar, J. Boutevin, J.R. Duffiel, "Toward the tailoring of electrochromic bands of metal-oxide mixtures", *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2091. (b) L. Kullman, A. Azens, G. Vaivars, C.G. Granqvist, "Electrochemical devices incorporating Cr oxide and Ni oxide films: a comparison", *Solar Energy* 68 (6) (2000) 517.
- [165] J. Ortega, A. Martinez, D. Acosta, "Structural and electrochemical studies of WO₃ thin films deposited by spray pyrolysis". Por publicar en *Solar Energy Mater. Solar Cells*.
- [166] J. Scarminio, A. Urbano, B. Gardes, "The Beer-Lambert law for electrochromic tungsten oxide thin films", *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 143.
- [167] P.M.S. Monk, "Charge movement through electrochromic thin film tungsten trioxide", *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* 24(3) (1999) 193.
- [168] G. Sivalingam, K. Nagaveni, M.S. Hegde, G. Madras, "Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂", *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 23.
- [169] A.I. Martinez, D.W. Acosta, A. Lopez, "Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering", *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S2335.
- [170] Y. Ma, J. Qiu, Y. Cao, Z. Guan, J. Yao, "Photocatalytic activity of TiO₂ films grown on different substrates", *Chemosphere* 44 (2001) 1087.
- [171] V. Vinodgopal, P. Kamat, "Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin films", *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 841.
- [172] A.I. Martinez, D.R. Acosta, G. Cedillo, "Effect of SnO₂ on the photocatalytic properties of TiO₂ films", *Thin Solid Films* 490 (2005) 118.
- [173] S.K. Zheng, T.M. Wang, W.C. Hao, R. Shen, "Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ thin film by Sn ion implantation", *Vacuum* 65 (2002) 155.
- [174] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue, "Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺ doped TiO₂ nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *New J. Chem.* 2 (2004) 218.
- [175] Y.R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold, "The Effect of WO₃ on the photocatalytic activity of TiO₂", *J. Solid State Chem.* 108 (1994) 198.
- [176] Y. Yanga, Q. Wu, Y. Guo, C. Hu, E. Wang, "Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation", *J. Mol. Catal. A: Chemical* 225 (2005) 203.
- [177] www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/
- [178] J. Zielinski, M. Olifierczuk, "Do LCDs have a chance to keep a leading position on flat panel display market?" *Proceedings of SPIE* 5565 (2004) 297. XV Conference on Liquid Crystals, Jozef Zmija, Editor.
- [179] E. Hartmann, P. Boher, Ch. Defranoux, L. Jolivet, M.-O. Martin, "UV-VIS and mid-IR ellipsometer characterization of layers used in OLED devices", *J. Luminescence* 110 (2004) 407.
- [180] H.B. Michaelson, "Relation between an atomic electronegativity scale and the work function", *IBM J. Res. Develop.* 22 (1978) 72. - <http://www.research.ibm.com/journal/rd/221/ibmrd2201J.pdf>
- [181] S. Jung, N. G. Park, M. Y. Kwak, B. O. Kim, K. H. Choi, Y. J. Cho, Y. K. Kim, Y. S. Kim, "Surface treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting diodes", *Optical Materials* 21 (2003) 235.
- [182] H.T. Lu, M. Yokoyama, "Plasma preparation on indium-tin-oxide anode surface for organic light emitting diodes", *J. Crystal Growth* 260 (2004) 186-190.
- [183] C.T. Lee, Q.X. Yu, B.T. Tang, H.Y. Lee, "Effects of plasma treatment on the electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by r.f. reactive sputtering", *Thin Solid Films* 386 (2001) 105.
- [184] J. Olivier, B. Servet, M. Vergnolle, M. Mosca, G. Garry "Stability/instability of conductivity and work function changes of ITO thin films, UV-irradiated in air or vacuum. Measurements by the four-probe method and by Kelvin force microscopy", *Synthetic Metals* 122 (2001) 87.

- [185] C.M. Hsu, J.W. Lee, T.H. Meen, W.T. Wu, "Preparation and characterization of Ni-indium tin oxide cosputtered thin films for organic light-emitting diode application", *Thin Solid Films* 474 (2005) 19.
- [186] T.J. Marks, J.G.C. Veinot, J. Cui, H. Yan, A. Wang, N.L. Edleman, J. Ni, Q. Huang, P. Lee, N.R. Armstrong, "Progress in high work function TCO OLED anode alternatives and OLED nanopixelation", *Synthetic Metals* 127 (2002) 29.
- [187] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Reading Mass-Addison Wesley, Nueva York (1956).
- [188] K.H. Kim, J.S. Chun, "X-ray studies of SnO₂ prepared by chemical vapor deposition", *Thin Solid Films* 141 (1986) 287. (b) F.C. Eze, "Oxygen partial pressure dependence of the structural properties of CdO thin films deposited by a modified reactive vacuum evaporation process", *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 205.
- [189] Ficha: 74-1990, JCPDS-International Centre for diffraction data, PCPDFWIN 2.00.
- [190] M.J. Yacaman, J. Reyes, *Microscopia electrónica: Una visión del microcosmos*, Fondo de Cultura Economica, México (1995).
- [191] J.L. Lábár, "A tool to help phase identification from electron diffraction powder patterns", *Microscopy Analysis* 75 (2002) 9. (b) J.L. Lábár, "Process diffraction : A computer program to process electron diffraction patterns from polycrystalline or amorphous samples, *EUREM 12 Brno Czech Republic*, July 9-14 (2000) I 379. "www.mfa.kfki.hu/~labar/ProcDif.htm".
- [192] An Ortec Workshop, *Energy dispersive analysis of X-ray spectra generated in the scanning electron microscope*, presented by Materials Evaluation Laboratory, Chicago 1973.
- [193] S.K. Kulkarni, "Thin Films analysis using photoelectron spectroscopy", *Proceedings of the international workshop on physics and technology of thin films (IWTF2003)*; Editores: A.Z. Moshfegh, H.v. Känel, S.L. Kashyap, M. Wuttig, World Scientific, Singapur 2004.
- [194] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2a. ed., N.Y.(1978).
- [195] J.M. Themlin, M. Chtaïb, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, J.M. Giles, "Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. B* 46 (1992) 2460.
- [196] P.A. Cox, R.G. Egdell, C. Hardin, W.R. Patterson, P.J. Tavener, "Surface properties of antimony doped tin (IV) oxide: A study by electron spectroscopy", *Surf. Sci.* 123 (1982) 179.
- [197] <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [198] http://www.lasurface.com/Data_base/Aw_xps_consult_gen.htm
- [199] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
- [200] J.C. Manificer, M. de Murcia, J.P. Fillard, E. Vicario, "Optical and electrical properties of SnO₂ thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure", *Thin Solid Films* 41 (1977) 127.
- [201] Dieumegard, B. Maurel, G. Amsel, "Microanalysis of fluorine by nuclear reactions ¹⁹F(p,α₀)¹⁶O and ¹⁹F(p,αγ)¹⁶O reactions", *Nucl. Instr. Methods* 168 (1980) 93.
- [202] J. Rickards, "Fluorine studies with a small accelerator", *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 56-57 (1991) 812.
- [203] O.G. de Lucio, J. Miranda, "Resonant nuclear reaction analysis using a semiautomatic device", *J. Mexican Soc. Instrumentation* 4 (1999) 12.
- [204] E.P. Zironi, J. Rickards, A. Maldonado, R. Asomoza, "A study of fluorine in tin oxide films", *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 45 (1990) 115.
- [205] N. Jalili, K. Laxminarayana, "A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences", *Mechatronics* 14 (2004) 907.
- [206] Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, "On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films", *Appl. Surf. Sci.* 156 2000 200.
- [207] T.S. Moss, *Optical Properties of Semiconductors*, Butterworth, Londres (1959).
- [208] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, Nueva York (1971).

- [209] J.C. Manificer, J. Gasiot, J.P. Fillard, "A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film", *J. Phys. E: Sci. Instr.* 9 (1976) 1002.
- [210] J.C. Manificer, J.P. Fillard, J.M. Bind, "Deposition of In_2O_3 - SnO_2 layers on glass substrates using a spraying method", *Thin Solid Films* 77 (1981) 67.
- [211] T. Globos, G. Ganguly, P. Roca i Cabarrocas, "Optical characterization of hydrogenated silicon thin films using interference technique", *J. Appl. Phys* 88 (2000) 1907.
- [212] L.J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", *Philips Research Reports*, 13 (1958) 1.
- [213] L.J. van der Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape", *Philips Tech. Rev.* 20 (1958) 220.
- [214] V.V. Killedar, M.D. Uplane, C.D. Lokhade, C.H. Bhosale, "An electronic control system for spray pyrolysis unit", *Indian J. Pure Appl. Phys.* 33 (1995) 773.
- [215] P.S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique", *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 185.
- [216] J.C. Viguié, J. Spitz, "Chemical vapor deposition at low temperatures", *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 585.
- [217] W. Siefert, "Corona spray pyrolysis: A new coating technique with an extremely enhanced deposition efficiency", *Thin Solid Films* 120 (1984) 267.
- [218] W. Siefert, "Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 films prepared by corona spray pyrolysis and a discussion of the spray pyrolysis process", *Thin Solid Films* 120 (1984) 275.
- [219] W. M. Sears, M.A. Gee, "Mechanistic of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide", *Thin Solid Films* 165 (1988) 265.
- [220] V.F. Solovyov, H.J. Wiesmann, L.J. Wu, M. Suenaga, K. Venkataraman, V.A. Maroni, "A new technique for the growth of epitaxial YBCO using spray pyrolysis", *Physica C* 415 (2004) 125.
- [221] C.M. Lampkin, "Aerodynamics of nozzles used in spray pyrolysis", *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1 (1979) 405.
- [222] Chambouleyron, C. Constantino, M. Fantini, "On the chlorine content in chemically sprayed tin oxide films: A quantitative analysis", *Solar Energy Mater.* 9 (1983) 127.
- [223] K. B. Sundaram, G. K. Bhagavat, "X-ray and electron diffraction studies of chemically vapour-deposited tin oxide films", *Thin Solid Films* 78 (1981) 35. (b) J.M. Blocher Jr., "Coating of glass by chemical vapor deposition", *Thin Solid Films* 77 (1981) 51.
- [224] Yu, D. Wang, J. Lu, Y. Qian, "Preparation of corundum structure Sn-doped In_2O_3 nanoparticles via controlled co-precipitating and postannealing route", *Inorg. Chem. Comm.* 5 (2002) 475.
- [225] Gurlo, M. Ivanovskaya, N. Barsan, U. Weimar, "Corundum-type indium (III) oxide: formation under ambient conditions in Fe_2O_3 - In_2O_3 system", *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 569.
- [226] S.H. Brewer, S. Franzen, "Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory", *Chem. Phys.* 300 (2004) 285.
- [227] L.V. Chen, X. Wang, A. Govindasamy, H. Tsuboi, M. Koyama, M. Kubo, H. Ookawa, A. Miyamoto, "Tight-Binding Quantum Chemical Calculations of Electronic Structures of Indium Tin Oxide", *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 2806.
- [228] A.N.H. Al-Ajili, S.C. Bayliss, "A study of the optical, electrical and structural properties of reactively sputtered InO_x and ITO_x thin films", *Thin Solid Films* 305 (1997) 116.
- [229] H.K. Muller, "Electrical and optical properties of sputtered In_2O_3 films", *Phys Status Solidi* 27 (1968) 723.
- [230] R.L. Weiher, R.P. Ley, "Optical properties of indium oxide", *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 299.
- [231] Raza, O.P. Agnihotri, B.K. Gupta, "Preparation and intrinsic absorption in the band edge in chemically sprayed In_2O_3 layers", *J.Phys.D.* 10 (1977) 1871.
- [232] Y. Gassenbauer, A. Klein, "Electronic surface properties of rf-magnetron sputtered In_2O_3 :Sn" *Solid State Ionics* 173 (2004) 141.
- [233] J.Z. Hu, L.D. Merkle, C.S. Menoni, I.L. Spain, "Crystal data for high-pressure phases of silicon", *Phys. Rev. B* 34 (1986) 4679.

- [234] A.S.A.C. Diniz, C.J. Kiely, "Crystallization of indium-tin-oxide (ITO) thin films", *Renew. Energy* 29 (2004) 2037.
- [235] A. Nakasa, M. Adachi, E. Suzuki, H. Usami, H. Fujimatsu, T. Ohashi, S. Yamada, Y. Taniguchi, "Increase in the conductivity and work function of pyrosol indium tin oxide by infrared irradiation", *Thin Solid Films* 484 (2005) 272.
- [236] M. Nisha, S. Anusha, A. Antony, R. Manoj, M.K. Jayaraj, "Effect of substrate temperature on the growth of ITO thin films", *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1430.
- [237] S.M. Rozati, T. Ganj, "Preparation of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ thin films grown by spray pyrolysis technique", *Renew. Energy* 29 (2004) 1665.
- [238] Y. Shigesato, N. Shin, M. Kamei, P.K. Song, I. Yasui, "Study on Fluorine-Doped Indium Oxide Films Deposited by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 6422.
- [239] J. Choynet, L. Bizo, R. Retoux, B. Raveau, "Antimony and antimony-tin doped indium oxide IAO and IATO: promising transparent conductors", *Solid State Sciences* 6 (2004) 1121.
- [240] J. Choynet, L. Bizo, R. Retoux, B. Raveau, "Antimony and Antimony - Tin Doped Indium Oxide, IAO and IATO: Promising Transparent conductors", *ChemInform* 36 (2004) 2.
- [241] H. Haitjema, J. J. Ph. Elich, "Physical properties of pyrolytically sprayed tin-doped indium oxide coatings", *Thin Solid Films* 205 (1991) 93.
- [242] H. Haitjema, J. J. Ph. Elich, C. J. Hoogendoorn, "The optical, electrical and structural properties of fluorine-doped, pyrolytically sprayed tin dioxide coatings", *Solar Energy Materials* 18 (1989) 283.
- [243] T.A. Gessert, D.L. Williamson, T.J. Coutts, A.J. Nelson, K.M. Jones, R.G. Dhere, H. Aharoni, P. Zurcher, "Summary abstract: The dependence of the electrical properties of ion-beam sputtered indium tin oxide on its composition and structure", *J. Vac. Sci. Technol. A* 5(4) (1987) 1314.
- [244] D.H. Zhang, H.L. Ma, "Scattering mechanism of charge carriers in transparent conducting oxide films", *Appl. Phys. A* 62 (1996) 487.
- [245] Paraguay, W. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, M. Milki-Yohida, "Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis", *Thin Solid Films* 350 (1999) 192.
- [246] S.K. Song, W.K. Choi, H.-J. Jung, H.K. Baik, S.K. Koh, "Comparison of properties of tin oxide films deposited by reactive partially ionized beam ion assisted and hybrid ion beam methods", *Nanostructured Mater.* 8 (1997) 477.
- [247] El Hichou, A. Kachouane, J.L. Bubendorff, M. Addou, J. Ebothe, M. Troyon, A. Bougrine, "Effect of substrate temperature on electrical, structural, optical and cathodoluminescent properties of In O -Sn thin films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films* 458 (2004) 263.
- [248] M. Kamei, H. Enomoto, I. Yasui, "Origin of the crystalline orientation dependence of the electrical properties in tin-doped indium oxide films", *Thin Solid Films* 392 (2001) 265.
- [249] M. Kamei, Y. Shigesato, I. Yasui, N. Taga, S. Takaki, "Comparative study of heteroepitaxial and polycrystalline tin-doped indium oxide films", *J. Non-Crystalline Solids* 218 (1997) 267-272.
- [250] Hamberg, A. Hjortsberg, C.G. Granqvist, "High quality transparent heat reflectors of reactively evaporated indium tin oxide", *Appl. Phys. Lett.* 40(5) (1982) 362.
- [251] X.W. Sun, H.C. Huang, H.S. Kwok, "On the initial growth of indium tin oxide on glass", *Appl. Phys. Lett.* 68(9) (1996) 2663.
- [252] J.L. Jacquemin, G. Bordure, "Band structure and optical properties of intrinsic tetragonal dioxides of groups-IV elements", *J. Phys Chem. Solids* 36 (1975) 1081.
- [253] J. Robertson, "Electron structure of SnO_2 , GeO_2 , PbO_2 , TeO_2 and MgF_2 ", *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) 4767.
- [254] Gordillo, L.C. Moreno, W. De la Cruz, P. Teheran, "Preparation and characterization of SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl_2 and SnCl_4 precursors", *Thin Solid Films* 252 (1994) 61.
- [255] Smith, J.M. Laurent, D.S. Smith, J.P. Bonnet, R.R. Clemente, "Relation between solution chemistry and morphology of SnO_2

- based thin films deposited by pyrosol process”, *Thin Solid Films* 266 (1995) 20.
- [256] J. Geurts, S. Rau, W. Richter, F.J. Schmitte, “SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies”, *Thin Solid Films* 121 (1984) 217.
- [257] E. Elangovan, K. Armes, K. Ramamurthi, “Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:Sb thin films as a function of substrate temperature”, *Solid State Commun.* 130 (2004) 523.
- [258] Messad, J. Bruneaux, H. Cachet, M. Foment, “Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopands on the structural and electrical properties of sprayed SnO₂ films”, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5095.
- [259] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, K.L. Chopra, “Annealing characteristics of tin oxide films prepared by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films* 71 (1980) 237.
- [260] A.L. Dawar, A. Kumar, S. Sharma, K.N. Tripathi, P.C. Mathur, “Effect of laser irradiation on structural, electrical and optical properties of SnO₂ films”, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 639.
- [261] E. Shanthi, A. Banerjee, K.L. Chopra, “Dopant effects in sprayed tin oxide films”, *Thin Solid Films* 88 (1982) 93.
- [262] T. Fukano, T. Motohiro, “Low-temperature growth of highly crystallized transparent conductive fluorine-doped tin oxide films by intermittent spray pyrolysis deposition”, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 82 (2004) 567.
- [263] Gupta, D.K. Pandya, S. Kashyap, “Thin Fluorine-Doped Tin Oxide Films Prepared Using an Electric Field-Modified Spray Pyrolysis Deposition Technique”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) L 1592.
- [264] M. Adnane, H. Cachet, G. Folcher, S. Hamzaoui, “Beneficial effects of hydrogen peroxide on growth, structural and electrical properties of sprayed fluorine-doped SnO₂ films”, *Thin Solid Films* 492 (2005) 240.
- [265] T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida, H. Hashizume, “Ionization potentials of transparent conductive indium tin oxide films covered with a single layer of fluorine-doped tin oxide nanoparticles grown by spray pyrolysis deposition”, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 084314.
- [266] R. Lessmann, I. A. Hümmelgen, “Thin Copolymer-Cased Light-Emitting Display Made with Fluorine-Foped Tin Oxide Substrates”, *Mater. Res.* 7 (2004) 467.
- [267] M. Kunst, T. Moehl, F.Wünsch, H. Tributsch, “Optoelectronic properties of SnO₂/TiO₂ junctions”, *Superlattices and Microstructures* 39 (2006) 376.
- [268] S. Suh, D.M. Hoffman, L.M. Atagi, D.C. Smith, J.R. Liu, W.K. Chu, “Precursor Oxidation State Control of Film Stoichiometry in the Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Tin Oxide Thin Films”, *Chem. Mater.* 9 (1997) 730.
- [269] Malik, A. Seco, E. Fortunato, R. Martins, B. Shabashkevich, S. Pirozenko, “A new high ultraviolet sensitivity FTO–GaP Schottky photodiode fabricated by spray pyrolysis”, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 102.
- [270] Andersson, N. Johansson, P. Broms, N. Yu, D. Lupo, W.R. Salaneck, “Fluorine Tin Oxide as an Alternative to Indium Tin Oxide in Polymer LEDs”, *Adv. Mater.* 10 (1998) 859.
- [271] Varshney, M. Deepa, N. Sharma, S.A. Agnihotry, “Transmission enhancement in tin oxide conductive coatings for ECWs”, *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 877.
- [272] Z.B. Zhou, R.Q. Cui, G.M. Hadi, W.Y. Li, Z.M. Ding, “Mixed phase F-doped SnO₂ film and related properties deposited by ultrasonic spraying”, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 12 (2001) 417.
- [273] M.A. Sherwood, “Valence-band spectra of tin oxides interpreted by X alpha calculations”, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10151.
- [274] C.L. Lau, G.K. Wertheim, “Oxidation of tin: An ESCA study”, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 622.
- [275] Sanon, R. Rup, A. Mansingh, “Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films”, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 5672.
- [276] Xu, Y. Xia, C. Tan, Y. Chen, S. Li, Z. Zheng, W. Jiang, “Concentration profiling of fluorine in F-doped SnO₂ film”, *Chinese Phys. Lett.* 9 (1992) 371.
- [277] Y. Xia, W.N. Lennard, U. Akano, “Fluorine concentration in doped tin oxide films

- prepared by chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 60 (3) (1992) 335.
- [278] S. Suh, Z. Zhang, W.K. Chu, D.M. Hoffman, “Atmospheric-pressure chemical vapor deposition of fluorine doped tin oxide thin films”, *Thin Solid Films* 345 (1999) 240.
- [279] K.E. Nietering, C.F. Mason, R.O. Carter, “Determination of fluoride and tin in fluoride-doped tin oxide films on glass”, *Anal. Chim. Acta* 186 (1986) 279.
- [280] K.F. Berggren, B.E. Sernelius, “Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors”, *Phys Rev. B* 24 (1981) 1971.
- [281] F.A. Grant, “Properties of rutile (titanium dioxide)”, *Rev. Modern Phys.* 31 (1959) 646.
- [282] Y. Yoshida, C. Warmisngl, T.A. Gessert, “Molybdenium doped indium oxide deposited by radio-frequency magnetron sputtering and pulsed laser deposition”, 3rd World conference on photovoltaic energy conversion May 11-18 2003 Osaka Japan.
- [283] M. Suzuki, M. Muraoka, Y. Sawada, J. Matsushita, “Sintering of indium–tin–oxide with vanadium oxide additive”, *Mater. Sci. Eng. B* 54 (1998) 46.
- [284] M. Suzuki, Y. Maeda 1, M. Muraoka 2, S. Higuchi 3, Y. Sawada, “ITO films sputter-deposited using an ITO target sintered with vanadium oxide additive”, *Mater.Sci. Eng. B* 54 (1998) 43.
- [285] Ambrosini, A. Duarte, K.R. Poeppelmeier, M. Lane, C.R. Kannewurf, T.O. Mason, “Electrical, Optical, and Structural Properties of Tin-Doped $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3$ Solid Solutions ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}$)”, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 41.
- [286] Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman⁴ J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* 294 (2001) 5546.
- [287] S.S. Layne, “High Temperature Ferromagnetism in Chromium-Doped Indium Oxide Semiconductor Thin Films”, *Harvard Westlake Journal of Science Online*, November 4 2004.
- [288] Philip, N. Theodoropoulou, G. Berera, J. S. Moodera, B. Satpati, “High-temperature ferromagnetism in manganese-doped indium–tin oxide films ”, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 701.
- [289] Y. Pan, A. Ohno, S. Fukami, J. Yamasaki, N. Tanaka, “Microstructure change of vanadium clusters in ZnO crystalline films by heat treatment”, *Nanotechnol.* 15 (2004) S420.
- [290] M.L. Freedman, “The tungstic acids”, *J. Am. Chem. Soc.* 81(15) (1959) 3834.
- [291] P.S. Patil , S.B. Nikam, L.D. Kadam, “Influence of substrate temperature on properties of sprayed WO_3 thin films”, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 77.
- [292] P.R. Patil, P.S. Patil, “Preparation of mixed oxide $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ thin films by spray pyrolysis technique and their characterisation”, *Thin Solid Films* 382 (2001) 13.
- [293] A. Enesca, C. Enache, A. Duta, J. Schoonmanb, “High crystalline tungsten trioxide thin layer obtained by SPD technique”, *J. European Ceramic Soc.* 26 (2006) 571.
- [294] P.S. Patil, “Gas-chromism in ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films”, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 309.
- [295] Zhang, S.A. Wessel, K. Colbow, “Spray pyrolysis electrochromic WO_3 films: electrical an X-ray diffraction measurements”, *Thin Solid Films* 185 (1990) 265.
- [296] Elshafie, H.H. Afify, A. Abdel-All, “Dielectric Properties of Tungsten Oxide Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis”, *Phys. Stat. Sol. A* 174 (1999) 301.
- [297] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, J.C. Bernerde, Elb. El Idrissi, E. Benseddik, A. Kachouane, “Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films”, *Thin Solid Films* 358 (2000) 40.
- [298] M. Regragui, M. Addou, B. El Idrissi, J.C. Bernède, A. Outzourhit, E. Ec-chamikh, “Effect of the annealing time on the physico-chemical properties of WO_3 thin films prepared by spray pyrolysis”, *Mater. Chem. Phys.* 70 (2001) 84.
- [299] M. Regragui, V. Jousseau, M. Addou, A. Outzourhit, J.C. Bernede, B. El Idrissi, “Electrical and optical properties of WO_3 thin films”, *Thin Solid Films* 397 (2001) 238.
- [300] M. Gomez, A. Medina, W. Estrada, “Improved electrochromic films of NiO_x and WO_xP_y obtained by spray pyrolysis”, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 64 (2000) 297.

- [301] M.A. Damian, Y. Rodriguez, J.L. Solis, W. Estrada, "Characterization and butanol/ethanol sensing properties of mixed tungsten oxide and copper tungstate films obtained by spray-sol-gel", *Thin Solid Films* 444 (2003) 104.
- [302] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, J. Wiley, New York 1988.
- [303] T.M. Taylor, "The ammonium tungstates", *J. Am. Chem. Soc.* 42(7) (1902) 629.
- [304] R.C. Wells, "The instability of certain tungstates in water", *J. Am. Chem. Soc.* 29(2) (1907) 112.
- [305] H.R. Craig, S.Y. Tyree, "A Light-Scattering Study of Acidified Sodium Tungstate Solutions", *Inorg. Chem.* 4 (1965) 997.
- [306] Aveston, "Hydrolysis of Tungsten(VI): Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polytungstates", *Inorg. Chem.* 3 (1964) 981.
- [307] M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Anions as Oxo Complexes and Their Reducibility to Mixed-Valence", *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1974.
- [308] W.N. Lipscomb, "Paratungstate Ion", *Inorg. Chem.* 4 (1965) 132.
- [309] Miyake, H. Kaneko, M. Sano, N. Suedomi, "Physical and electrochromic properties of the amorphous and crystalline tungsten oxide thick films prepared under reducing atmosphere", *J. Appl. Phys.* 55 (7) (1984) 2747.
- [310] T.L. Barr, Y.L. Liu, "An x ray photoelectron spectroscopy study of the valence band structure of indium oxides", *J. Phys. Chem. Solids* 50 (1989) 657.
- [311] Pujilaksono, U. Klement, L. Nyborg, U. Jelvestam, S. Hill, D. Burgar, "X-ray photoelectron spectroscopy studies of indium tin oxide nanocrystalline powder", *Materials Characterization* 54 (2004) 1
- [312] Y. Gassenbauer, A. Klein, "Electronic surface properties of rf-magnetron sputtered $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ", *Solid State Ionics* 173 (2004) 141.
- [313] Nunes, A.M. Botelho, A. Amaral, P. Brogueira, G. Lavareda, "Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium-tin oxide films", *Surf. Coatings Technol.* 124 (2000) 702
- [314] S.K. Poznyak, A.N. Golubev, A.I. Kulak, "Correlation between surface properties and photocatalytic and photoelectrochemical activity of In_2O_3 nanocrystalline films and powders", *Surf. Sci.* 454-456 (2000) 396
- [315] F. Zhu, C.H.A. Huan, K. Zhang, A.T.S. Wee, "Investigation of annealing effects on indium tin oxide thin films by electron energy loss spectroscopy", *Thin Solid Films* 359 (2000) 244
- [316] Dobler, S. Oswald, K. Wetzig, "Calibration of XPS-energy scale for determination of the oxidation states of doping elements in SnO_2 powders", *Anal. Bioanal. Chem.* 374 (2002) 646.
- [317] Klein, "Electronic properties of In_2O_3 surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2009.
- [318] I. Tanaka, M. Mizuno, H. Adachi, "Electronic structure of indium oxide using cluster calculations", *Phys. Rev. B* 56 (1997) 3536.
- [319] A.M. Alfantazi, R.R. Moskalyk, "Processing of indium: a review", *Mater. Eng.* 16 (2003) 687.
- [320] K. Ellmer, "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: Current status and physical limit", *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 34 (2001) 3097.
- [321] "Transparent conductive oxides: ITO replacements", *CERAC Coating Materials News* 15 (2005) 1.
- [322] T. Minami, S. Takata, T. Kakumu, H. Sonohara, "New transparent conducting $\text{MgIn}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 270 (1995) 22.
- [323] H. Enoki, T. Nakayama, J. Echigoya, "The Electrical and Optical Properties of the ZnO-SnO_2 Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Phys. Stat. Sol. A* 129 (1992) 181
- [324] X. Wu, T. J. Coutts, W. P. Mulligan, "Properties of transparent conducting oxides formed from CdO and ZnO alloyed with SnO_2 and In_2O_3 ", *J. Vac. Sci. Technol. A* 15(3) (1997) 1057.
- [325] T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, W. P. Mulligan, X. Wu, "Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd_2SnO_4 , and Zn_2SnO_4 ", *J. Vac. Sci. Technol. A* 18(6) (2000) 2646.
- [326] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, "Stability of transparent conducting oxide films

- for use at high temperatures”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(4) (1999) 1822.
- [327] D.L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, T.J. Coutts, “Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate, Zn_2SnO_4 thin films”, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 310.
- [328] O. Kluth, C. Agashe, J. Hupkes, J. Muller, B. Rech, “Magnetron sputtered zinc stannate films for silicon thin film solar cells”, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion May 11-18, 2003 Osaka, Japan 5P-D4-2 1, 1800.
- [329] Nikolic, Z. Marinkovic, T. Sreckvic, “The influence of grinding conditions on the mechanochemical synthesis of zinc stannate”, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5239.
- [330] D.L. Young, D.L. Williamson, T.J. Coutts, “Structural characterization of zinc stannate thin films”, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 1464.
- [331] T. Minami, S. Takata, H. Sato, H. Sonohara, “Properties of transparent zinc-stannate conducting films prepared by radio frequency magnetron sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(3) (1995) 1095.
- [332] Kurz, M.A. Aegerter, “Transparent Conducting Films in the Zn-Sn-O Tie Line”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 31, 267.
- [333] T. Minami, S. Tsukada, Y. Minamino, T. Miyata, “Preparation of transparent and conductive multicomponent Zn-In-Sn oxide thin films by vacuum arc plasma evaporation”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 1128.
- [334] T. Moriga, Y. Hayashi, K. Kondo, Y. Nishimura, K. Murai, I. Nakabayashi, H. Fukumoto, K. Tominaga, “Transparent conducting amorphous Zn-Sn-O films deposited by simultaneous dc sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004) 1705.
- [335] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokoooh-Saremi, “Investigations on the physical properties of the SnO_2 -ZnO transparent conducting binary-binary system deposited by spray pyrolysis technique”, *Thin Solid Films* 441 (2003) 238.
- [336] Stambolova, K. Konstantinov, D. Kovacheva, P. Peshev, T. Donchev, “Spray Pyrolysis Preparation and Humidity Sensing Characteristics of Spinel Zinc Stannate Thin Film”, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 305.
- [337] V. Bilgin, S. Kose, F. Atay, I. Akyuz, “The effect of Zn concentration on some physical properties of tin oxide films obtained by ultrasonic spray pyrolysis”, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3686.
- [338] D.C. Look, “Recent advances in ZnO materials and devices”, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383.
- [339] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, “Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films”, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 1779.
- [340] A. El Manouni, F.J. Manjón, M. Mollar, B. Marí, R. Gómezc, M.C. López, J.R. Ramos-Barrado, “Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis”, *Superlattices Microstructures* 39 (2006) 185.
- [341] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, SH. Han, “Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study”, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 326.