



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Caracterización por XRD, RBS, SEM y
Ionoluminiscencia de películas delgadas de ZnO y
CuO_x formadas a partir de la oxidación de Zn y Cu
por procesos térmicos.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

P R E S E N T A:

RAFAEL ALEJANDRO JIMÉNEZ BARÓN

DIRECTOR DE TESIS:

DR. LUIS RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ

Ciudad Universitaria, Ciudad de México

2018





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Dedicatorias

Para mis abuelos Catarino, Francisca, y Jesús.

Aun los veo en el jardín regando las plantas,
En la silla que siempre se sentaban,
Y el periódico aún les espera,
Las calles se sienten solas,
Sin un viejo que las camine,
Sus amigos de la plaza los veo a todos,
Excepto aun,
Que quizá ya los alcanzo allá a dónde van los abuelos,
Me hacen falta,
Y como no,
Sus consejos,
Sus historias, y las cosas que nos hacían reír,
Aun las recuerdo,
Siempre los llevare conmigo,
Un día más,
Un día menos y mis pensamientos los seguirán, los buscaran,
Yo sé que no se han ido deben estar ahí en el universo,
Latiendo y brillando como grandes estrellas,
Dentro de una galaxia de miles de millones de abuelitos que ya partieron,
¡Por eso somos polvo de estrellas!,
Gracias abuelos.

A mis padres con mucho amor y cariño a Lilia Barón Viveros y José Guillermo Jiménez Dávila por darme a vida y ser su orgullo, a mi hermanos Luz Elena Jiménez Barón, Elizabeth Miriam Zamorano Barón, Alejandra Zamorano Barón por su apoyo incondicional y cariño a lo largo de este trayecto.

Agradezco en vida, por el privilegio otorgado de nacer en esta familia tanto como mi familia materna como cabeza mi abuelita Lidia Viveros Torres, así como a mis tíos: Jesús Barón Viveros motor de la travesía

de cursar esta amada carrera de física, mi tío Alberto Barón Viveros su apoyo incondicional a lo largo de mi vida, mi tía Isabel Margarita Barón viveros por su amor y cariño, mi tía María Guadalupe Barón Viveros por su comprensión, amor y apoyo a lo largo de la vida, a mis tíos Luz María Barón Viveros y mi tío Efrén Jorge Zamorano Barón por su cariño y apoyo en toda mi vida, los amo a todos sin excepción .

A mi familia paterna: mis primas Erendira, Valeria, Isaura, Erika, Daira y mis primos Arturo, Rodrigo, Darío, Mariano, Carlitos, Omar por el apoyo y cariño que me han demostrado, mis tíos y tías: Carmen, María de Jesús, Maye, Marcela y mi tío Juan Carlos también por amor y cariño que me han tenido.

A Jess Jiménez Cortés por todo el apoyo incondicional, amor y desveladas que hemos compartido, los consejos y todo ese aprendizaje lo llevo conmigo en el día a día, y no me queda más que decir que gracias, eres una increíble mujer.

A mis hermanos Cristián Ruiz Martínez y Juan Pablo Cordero Santiago por ser más que mis amigos y ser unos hermanos que siempre están en mi corazón y que me han demostrado que no importa lo mucho que no nos vemos ellos están cuando yo los necesite y viceversa. Y desde la prepa seguimos apoyándonos, cuidándonos y sobre todo compartiendo momentos, los quiero un chingo y a sus familias también.

A mi asesor Luis Rodríguez Fernández por su apoyo en todos los aspectos, y comprensión en momentos difíciles de mi vida y parte fundamental en todo esta travesía llamada tesis, lo aprecio mucho y muchas gracias.

A los chicos de universum: Jess (de nuevo), Dani, Mario, José Luis, Juan Pablo, Ana, Eli, Alma, Santiago, y la garra.

A mis sobrinos Camila, Emir, Aldo, los tres hijos de Arturo (no me acuerdo de sus nombres), sofi, Alejandro,

A los chicos de Geología: William, Jonathan, Leonardo, Daniela, Maira, David Garambullo, Juan José, Annette, Sandy, Angelina de todos los santos.

Mis amigos físicos Carlos, Kevin Daniel, Juan Pablo, Marco, Yuriko, David Lara, Lorena por todos momentos que compartimos dentro y fuera de las clases.

Mis amigos no físico Eduardo ballesteros, Sandy Bueno, Griselda, Dulce.

A todos les doy mis respectivos agradecimientos y les dedico este libro que alguien por allí en algún momento le pueda ser útil para una posible investigación o servicio social.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis sinodales: Dra. Beatriz Fuentes Madariaga, Dr. José Alvaro Chávez Carbayar, Dr. Alejandro Crespo Sosa y Dr. Oscar Genaro de Lucio, por la revisión de este trabajo y sus sugerencias.

Al Dr. Luis Rodríguez Fernández por la dirección de este trabajo.

Al Sr. Melitón Galindo por su asistencia para enseñarme la manera de pulir los sustratos y apoyar para la evaporación térmica de las películas de zinc.

A la M. en C. Valentina Aguilar Melo por su colaboración para el análisis de las muestras por XRF.

Al Fis. Héctor Cruz Manjarrez y José Eduardo Elguero Galindo por su apoyo para la realización de los depósitos por sputtering.

Al Dr. José Luis Ruvalcaba por su apoyo para realizar mediciones de XRF en el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC).

A la M. en C. Jaqueline Cañetas por su ayuda en los estudios por microscopía electrónica de barrido.

Al Ing. Francisco Jaimes Beristain, al Sr. Karim López y al Ing. Mauricio Escobar por su apoyo en la operación del acelerador Pelletron de Instituto de Física de la UNAM.

Al Dr. Alejandro Mitrani por su apoyo con el sistema de ionoluminiscencia en el haz externo del acelerador Pelletron.

A la M. en C. Rebeca Trejo Luna por su apoyo para el ataque químico de las muestras.

Al M. en C. Juan Gabriel Morales por su apoyo para la evaporación térmica de ZnO.

Al proyecto PAPIIT IN 110116 por la beca y el apoyo para la realización de este trabajo de tesis.

Resumen

Recientemente las celdas solares constituidas por óxidos semiconductores han recibido un interés creciente debido a que presentan propiedades, que de poderse mejorar, constituirían una opción para fabricarlas a menores costos y con capacidad de sustituir a las actuales de silicio comerciales. Un caso de este tipo de fotocelda es el de junta ZnO/Cu₂O que puede fabricarse de manera sencilla, además de que ambos compuestos son económicos y abundantes. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se estudia la formación de CuO_x y películas delgadas de ZnO a partir de procesos térmicos.

El CuO_x se produjo por medio del calentamiento de placas y laminillas de cobre en aire a temperaturas de 400°C a 800°C durante intervalos de tiempo que fueron desde una hora hasta dos horas. Las películas de ZnO se consiguieron a partir de la oxidación de películas de Zn metálico depositadas por evaporación sobre sustratos de vidrio sódico cálcico, Cu y CuO_x. Se comparó las propiedades de las películas de ZnO por oxidación con las que se obtienen depositando por el método de *sputtering*, que es uno de los métodos físicos más empleados.

Los tratamientos térmicos a 400°C en aire de las películas de Zn sobre vidrio condujeron a la formación de ZnO. Sin embargo, después de un primer calentamiento la coloración de las películas presentaba una tonalidad negruzca. Luego, aplicando un segundo tratamiento térmico bajo las mismas condiciones, independiente del primero, la coloración cambió a la tonalidad blanca característica del ZnO. La difracción de rayos X (XRD) y la ionoluminiscencia mostraron en ambos casos la formación de ZnO. También, en ambos casos la microscopía electrónica de barrido mostró la formación en superficie de estructuras fibrosas y en partes se observa la formación de *nanohilos* y *nanoclavos*. La densidad de fibras aumentó con un segundo tratamiento térmico. Por el contrario, en las películas depositadas por *sputtering* no se observó la formación de estas estructuras.

Los tratamientos térmicos a 400°C en aire de láminas de cobre mostraron la formación superficial de una capa CuO hasta una profundidad de casi un micrómetro y posteriormente Cu₂O hacia su interior. Estos dos óxidos fueron corroborados por XRD. El CuO resultó quebradizo y se desprendía de las superficies, por lo que fue conveniente un ataque químico con ácido nítrico para eliminarlo y dejar un sustrato de Cu₂O.

Se encuentra que la formación de las películas de ZnO sobre vidrio por la evaporación térmica de Zn y su posterior oxidación por tratamientos térmicos en aire es posible, además de resultar ser un proceso sencillo y económico. La formación de ZnO sobre Cu₂O fue posible por oxidación térmica de la película de Zn metálico, sin embargo también se observa la formación de aleación Cu-Zn que reduce la superficie de la junta ZnO/Cu₂O. Esto resulta en una limitante para la utilización de procesos térmicos exclusivamente. Aun así, se muestra que por este camino es posible la oxidación de ambos metales y nuevos estudios podrían conducir a condiciones apropiadas para poder formar una junta fotovoltaica.

Índice.

Dedicatorias	2
Agradecimientos	4
Resumen	5
Indice	6
CAPÍTULO 1. Introducción.	9
Referencias del capítulo	15
CAPÍTULO 2. Marco teórico.	17
2.1 Crecimiento de películas delgadas por evaporación física.	17
2.1.1 Sistema de evaporación térmica.	17
2.1.2 Sistema por pulverización catódica (<i>sputtering</i>).	18
2.2 Técnicas de análisis.	20
2.2.1 Difracción de rayos X.	20
2.2.2 Retrodispersión de Rutherford (RBS).	22
2.2.3 Procesos de luminiscencia (Ionoluminiscencia).	27
2.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	31
Referencias del capítulo	33
CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental.	35
3.1 Preparación de muestras.	35
3.1.1 Preparación de los sustratos.	35
3.2 Evaporación térmica de zinc.	36
3.2.1 Oxidación térmica de las películas de zinc.	37
3.3 Depósito por pulverización catódica.	37

3.4 Caracterización de las muestras.	39
3.4.1 Difracción de rayos X.	39
3.4.2 RBS.	40
3.4.3 Ionoluminiscencia.	40
3.4.4 Microscopia electrónica de barrido.	42
Referencias del capítulo	42
CAPÍTULO 4. Resultados.	43
4.1 Caracterización de los sustratos de vidrio.	43
4.1.1 Vidrio sódico cálcico.	43
4.1.2 Vidrio sódico cálcico con recubrimiento de ITO.	47
4.2 Caracterización de películas de Zn sobre vidrio.	50
4.2.1 Películas de Zn sobre vidrio sódico cálcico.	50
4.2.2 Películas de Zn sobre vidrio con recubrimiento conductor de ITO.	59
4.2.3 Películas de ZnO depositadas por <i>sputtering</i> sobre vidrio recubierto con ITO.	60
4.3 Oxidación térmica de las láminas de cobre.	63
4.3.1 Caracterización de la lámina de cobre.	63
4.3.2 Caracterización de las láminas de cobre oxidadas térmicamente.	64

4.4 Películas de Zn evaporadas sobre cobre y óxido de cobre.	67
4.4.1 Caracterización de Zn evaporado sobre cobre.	67
4.4.2 Películas de Zn sobre Cu y sometidas a un tratamiento térmico.	68
4.4.3 Caracterización de Zn evaporado sobre óxido de cobre.	70
4.4.4 Caracterización del Zn evaporado sobre óxido de cobre y sometido a un tratamiento térmico.	71
4.4.5 Caracterización de Zn evaporado sobre óxido de cobre con ataque químico.	75
CAPÍTULO 5. Conclusiones.	79

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

En nuestro mundo globalizado cada vez se implementan nuevas tecnologías para el avance de la humanidad, por ejemplo en el caso de México, éste cuenta con recursos naturales renovables y no renovables importantes para su desarrollo. En el caso del petróleo, el proceso de producción de energía eléctrica a partir de sus derivados es eficiente aunque presenta varias desventajas, como por ejemplo al realizarse la combustión se producen grandes cantidades de gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global, así como también es una fuente no renovable de energía. Debido a estos problemas no es conveniente para México que esta sea su única fuente de energía, por lo que es necesario buscar como alternativas otras menos contaminantes, las llamadas energías renovables: eólica, geotérmica, fotovoltaica, termosolar-eléctrica e hidroeléctrica, entre otras.

México tiene un gran potencial en el área de energías renovables; en particular la solar ya que cuenta con una ubicación geográfica privilegiada en una de las zonas con mayor irradiación solar a nivel mundial, lo cual es favorable para su aprovechamiento mediante los dispositivos llamados celdas solares. Estas celdas se basan en el efecto fotoeléctrico que conduce a la generación de una diferencia de potencial eléctrico a partir de la absorción de la radiación solar, con la ventaja de que no producen ningún tipo de gas tóxico durante su operación. El uso de la energía solar en el mercado mexicano, en forma de electricidad y calor, representa grandes oportunidades de reducción, no sólo en los costos, sino también en las emisiones de gases contaminantes de los principales sectores que la requieren como el sector eléctrico, a nivel doméstico, industrial y de servicios.

Las celdas fotovoltaicas son dispositivos que realizan la transferencia directa entre la radiación solar y la energía eléctrica. A lo largo del tiempo se han tratado de mejorar estos dispositivos. Los primeros en aparecer se basaban en silicio monocristalino, los segundos se basan en el empleo de películas delgadas de materiales semiconductores con espesores aproximados de 1 a 5 μm , y actualmente se está desarrollando el uso de tintas que permiten la absorción de la radiación solar.

El material por excelencia para fabricarlas es silicio monocristalino pero los costos de producción de este material son muy altos, ya que son necesarios varios cientos de micras en espesor para absorber una mayor cantidad de radiación solar.

Una celda solar fotovoltaica de unión $p-n$ funciona de la siguiente manera [1]:

- 1 A partir de dos materiales semiconductores, uno tipo p y otro n , se ponen en contacto para formar una unión o junta $p-n$. A partir de las propiedades electrónicas de estos tipos de semiconductores se crea una migración de electrones hacia el material tipo p , generando un campo eléctrico que aumenta hasta mantener estable el movimiento de los electrones. A esta región en donde se crea el campo eléctrico se le conoce como zona de depleción (barrera interna de potencial).
- 2 Cuando fotones son absorbido por átomos localizados en la zona de depleción se van generando pares de electrón- hueco (portadores de carga).
- 3 Luego, los portadores de carga son separados en direcciones opuestas por efecto del campo eléctrico debido a la unión $p-n$.
- 4 Finalmente, los portadores de carga son colectados por la celda usando contactos metálicos como el aluminio así como también con óxidos conductores transparentes

La primera celda solar construida por Chapin en 1954 en los laboratorios Bell; estaba hecha de silicio monocristalino y obtuvo una eficiencia del 6%, Los principales problemas fueron el costo para la realización del cristal por "el método Czochralski", la generación de desperdicios por el maquinado de las obleas de silicio y el requerimiento de grandes espesores de 200 a 500 μm para la absorción de la radiación solar. En respuesta a estos inconvenientes surge el desarrollo de las celdas solares de segunda generación, las cuales están hechas por películas delgadas de espesores de 1 a 5 μm , aproximadamente. Entre las celdas solares de película delgada más eficientes se encuentran las celdas solares basadas en silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$), telurio de cadmio (CdTe) y diselenuro de cobre indio y galio (Cu(In,Ga)Se_2 CIGS) con eficiencias de ~ 9.47 , ~ 16.5 y ~ 20.4 %, respectivamente.

Estas celdas presentan una serie de problemas. Por ejemplo, la celda de silicio amorfo ($a\text{-Si:H}$), al aumentar la densidad del silicio amorfo hidrogenado se incrementa la densidad de defectos por la exposición de la luz provocando un aumento de la corriente de recombinación y reduciendo la eficiencia de la conversión de la radiación solar en electricidad (efecto Steabler-Wronski) [2]. El problema de las celdas de CdTe es el uso de cadmio, el cual es un elemento tóxico y nocivo para la salud, así como también el empleo de gases tóxicos de cloruro de cadmio (CdCl_2). Por último tenemos las celdas CIGS que presentan problemas al utilizar el elemento indio (In) escaso en el planeta, lo cual aumenta el costo de la producción en masa. Actualmente se están realizando esfuerzos significativos para el desarrollo de celdas solares de bajo costo y de materiales más amigables con el medio ambiente.

Recientemente, una parte de los estudios de las celdas fotovoltaicas se han enfocado hacia aquellas basadas en semiconductores de óxidos metálicos debido a que son materiales abundantes, con estabilidad química, no tóxicos y potencialmente apropiados para su manufactura bajo condiciones ambientales [3].

Así, una posible alternativa a las celdas solares de silicio son el aprovechamiento de los óxidos metálicos semiconductores como los óxidos de cobre (CuO y Cu₂O), óxido de titanio (TiO₂), óxido de níquel (NiO) y óxido de zinc (ZnO).

Un caso muy promisorio de estas celdas de bajo costo son las de heterouniones *p-n* por Cu_xO, que es de tipo *p* y el ZnO de tipo *n*. Teóricamente se ha calculado que pueden llegar a tener una eficiencia del 16% [4]. Estos dos materiales son abundantes y no son tóxicos con el medio ambiente. Además, tiene la ventaja de que el arreglo atómico de la interfase de la junta presenta una diferencia muy pequeña entre sí, de sólo 7.1% para la latiz del ZnO (001) y el Cu₂O (111) [5].

El óxido de zinc, ZnO, es un semiconductor que de manera nativa es tipo *n*, en tanto que los óxidos de cobre Cu₂O y CuO son semiconductores nativos tipo *p*. Con respecto al óxido de cobre: el Cu₂O u óxido de cobre (I), (conocido como óxido cuproso) y el CuO u óxido de cobre (II), (conocido como óxido cúprico), ambos, de manera nativa, son semiconductores tipo *p* y sus energías del *band gap* van de 1.5 eV a 2.1 eV, las cuales son cercanas a la de 1.4 eV ideal para celdas solares pues permiten una buena absorción del espectro solar [5, 6]. Este valor teórico está referido al límite Shockley–Queisser [7, 8] sobre la mayor eficiencia de conversión de luz a voltaje por una junta *p-n* sometida al espectro de iluminación de un cuerpo negro a 6000K (temperatura aproximada de la superficie del Sol).

El Cu₂O es un material que tiene características apropiadas para la fabricación de celdas solares: semiconductor de banda directa con un *gap* de 2.0 - 2.1 eV; es tipo *p* debido a la formación de vacantes de Cu por el efecto de la oxidación [5]. Además, es de bajo costo, alta absorción óptica ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) comparada con el silicio, no es tóxico y tiene buena movilidad de portadores de carga ($\sim 110 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Por estas condiciones, este material también ha sido investigado para la fabricación de fotodiodos [9]. Varias técnicas de depósito del Cu₂O han sido exploradas, como la oxidación térmica a alta y baja temperatura, procesos hidrotermales, *sputtering* y electrodeposición [5, 9].

El dopado del Cu₂O para convertirlo de tipo *p* a *n* de manera estable no ha sido exitoso hasta la fecha y por lo que no es posible obtener celdas solares de *homounión p-n* con alta eficiencia usando únicamente óxido de cobre. Por ello, se propone su empleo en *heterouniones* con otros óxidos que sean transparentes (TCO, *transparent conducting oxide*) [6]. En este segundo ámbito resultan prometedores las uniones ZnO/Cu₂O [10, 11, 12]. La mayor eficiencia obtenida para estas celdas ha sido del orden de 4% [13].

Por otro lado el ZnO es un material semiconductor tipo n que a temperatura ambiente presenta un color transparente en el rango del visible, su *band gap* es de 3.36 eV, presenta una alta conductividad así como también una mayor transmisión óptica en el visible y reflectancia en el infrarrojo requisitos indispensables para ser candidato para la fabricación de una celda fotovoltaica [14].

En principio este tipo de fotocelda de ZnO/Cu₂O puede fabricarse de manera sencilla produciendo una pasta de Cu₂O y otra de ZnO las cuales son untadas sobre dos electrodos y que posteriormente se juntan para formar el contacto $p-n$. En la figura 1.1 se muestra este tipo de celda solar construida con el procedimiento anterior. Sin embargo, con este procedimiento no se tienen superficies uniformes que permitan un muy buen contacto entre ellas, y por lo tanto, limitan la formación de una unión $p-n$ que permita la creación de una celda con una buena eficiencia.

Por este motivo se están estudiando otros procedimientos para obtener películas delgadas de estos compuestos con un buen control morfológico de sus superficies para obtener heterounión $p-n$ que permitan incrementar la eficiencia de estas celdas fotovoltaicas.

En base a lo anterior, la motivación de esta tesis es estudiar la formación y caracterización de películas delgadas de ZnO y CuO_x con la finalidad de que puedan ser utilizadas en dispositivos que permitan el aprovechamiento de la radiación solar. También, en este contexto, la idea es emplear procedimientos que resulten ser económicos.

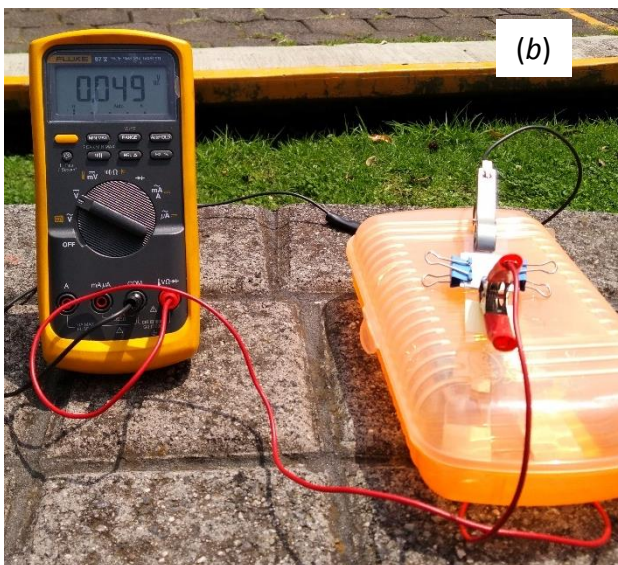
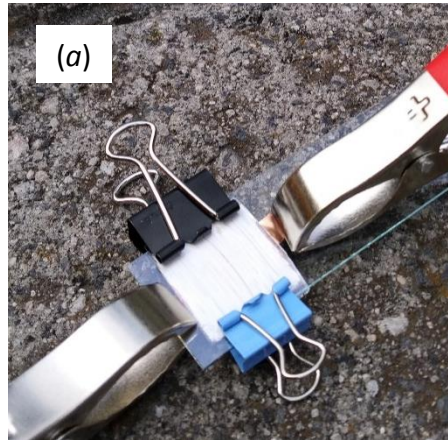


Figura 1.1 En la imagen (a) se muestra una celda solar de union p-n de ZnO/Cu₂O fabricada a partir de dos pastas de los compuestos Cu₂O y ZnO untadas sobre vidrios con recubrimientos conductores transparente de ITO. En (b) se muestra la celda expuesta al Sol generando un pequeño voltaje. En (c) se observa la eliminación del voltaje al teparle la luz a la celda.

El objetivo de la tesis es realizar un estudio experimental para la obtención de películas delgadas de ZnO y CuO_x a partir de la oxidación de Zn y Cu metálicos por procesos térmicos en condiciones ambientales. A su vez comparar la formación del ZnO térmicamente con el obtenido por el método de depósito por “sputtering”.

Las películas de Zn metálico se crecieron por medio de evaporación térmica en vacío sobre sustratos de vidrio y cobre. Para la formación de las capas de óxido de cobre se partió directamente de láminas de cobre sometidas a tratamientos térmicos. La caracterización se realizó por medio de RBS (Retrodispersión de Rutherford), difracción de rayos X, SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) y Ionoluminiscencia.

En algunos casos se realizó la unión de las películas de CuO_x y ZnO , observándose en unas de ellas la generación fotovoltaica en la unión, pero esta resultó ser muy pequeña debido a las rugosidades de las superficies en la interface de la junta que no permiten un buen contacto o que producen una alta densidad de centros de recombinación de carga. Por ello será conveniente investigar la manera de conseguir superficies lo más uniforme posible.

El presente trabajo se conforma de la siguiente manera: En el siguiente capítulo se presentan los fundamentos teóricos del depósito de películas por evaporación física, así como también las bases de las técnicas de análisis usadas para la caracterización de las muestras. En el capítulo 3 se indica la descripción del trabajo experimental realizado y en el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo.

Referencias

- [1] Javier María Méndez Muñiz, Rafael Cuervo García, ECA Instituto de Tecnología y Formación SAU. *Energía Solar Fotovoltaica*, 2ª, edición. Editado por la Fundación Confemetal. Madrid. 2007.
- [2] A. Kołodziej. *Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys*. *Opto-Electronics Review* 12(1) (2004) 21–32.
- [3] Sven Rühle, Assaf Y. Anderson, Hannah-NoaBarad, Benjamin Kupfer, YanivBouhadana, Eli Rosh-Hodesh, and ArieZaban. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012, 3 (24), pp 3755–3764. DOI: 10.1021/jz3017039
- [4] M. Pławecki, E. Rówinski, Ł. Mieszczak. *Zinc Oxide/Cuprous(I) Oxide-Based Solar Cells Prepared by Electrodeposition*. *Proceedings of the XXIII Conference on Applied Crystallography*, KrynicaZdrój, Poland, September 20–24, 2015.
- [5] MarwaAbd-Ellah, Joseph P. Thomas, Lei Zhang, KamTongLeung. *Enhancement of solar cell performance of p-Cu₂O/n-ZnO-nanotube and nanorodheterojunction devices*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 152 (2016) 87-93.
- [6] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto. *Characterization of Cu₂O Based Heterojunction Solar Cells*. *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 4-8 September 2006, Dresden, Germany.
- [7] Sven Rühle. *“Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells.”* *Solar Energy* 130 (2016) 139–147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>
- [8] William Shockley and Hans J. Queisser. *“Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells”*. *Journal of Applied Physics* 32 (1961) 510.
- [9] Man Hieu Tran, Jae Yu Cho, Soumyadeep Sinha, Myeng Gil Gang, JaeyeongHeo. *Thin Solid Films* 661(2018) 132-136. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.023>
- [10] Kazuya Fujimoto, TakeoOku, TsuyoshiAkiyama and Atsushi Suzuki. *Fabrication and characterization of copper oxide-zinc oxide solar cells prepared by electrodeposition*. *Journal of Physics: Conference Series* 433 (2013) 012024. doi:10.1088/1742-6596/433/1/012024
- [11] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama. *Fabrication and characterization of CuO/ZnO solar cells*. *Journal of Physics: Conference Series* 352 (2012) 012022. doi:10.1088/1742-6596/352/1/012022

- [12] Y. Ievskaya, R. L. Z. Hoyer, A. Sadhanala, K. P. Musselman, J. L. MacManus-Driscoll. *Fabrication of ZnO/Cu₂O heterojunctions in atmospheric conditions: Improved interface quality and solar cell performance*. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 135 (2015) 43–48.
- [13] Tadatsugu Minami, Yuki Nishi, Toshihiro Miyata, and Jun-ichi Nomoto. *High-Efficiency Oxide Solar Cells with ZnO/Cu₂O Heterojunction Fabricated on Thermally Oxidized Cu₂O Sheets*. *Applied Physics Express* 4 (2011) 062301. doi: 10.1143/APEX.4.062301
- [14] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301; doi: 10.1063/1.1992666

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

2.1 Crecimiento de películas delgadas por evaporación física.

Los métodos de crecimiento de películas delgadas por medio de evaporación física (*PVD, Physical Vapor Deposition*) son aquellos en los que se busca la transformación a su fase de vapor del material a depositar para después condensarlo sobre un sustrato. En la figura 2.1 se muestra el esquema general del proceso empleado en estos métodos; inicialmente se tiene el material a depositar en forma sólida o líquida y al que luego se le suministra energía hasta que comience a evaporarse. Este vapor se orienta sobre el sustrato en el cual se desea condensar, para finalmente obtener una película o recubrimiento delgado en fase sólida. Existen diversos procedimientos para este fin, pero aquí solamente haremos referencia a la evaporación térmica y la pulverización catódica, mejor conocida como *sputtering*, pues fueron los métodos utilizados en este trabajo.

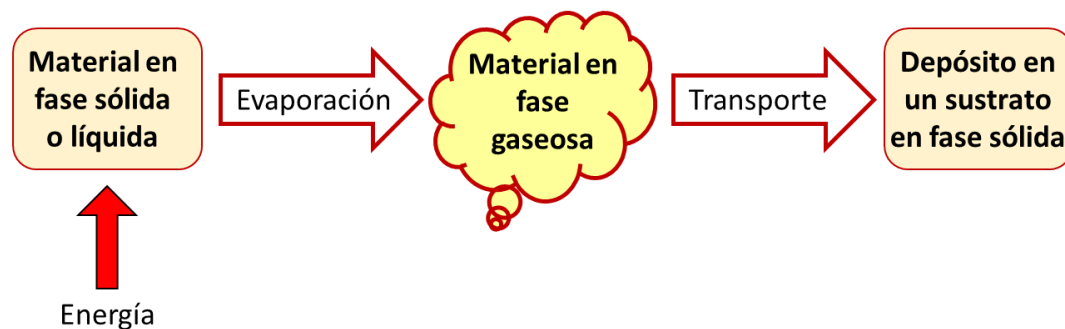


Figura 2.1 Esquema general del proceso de depósito por los métodos de evaporación física (PVD).

2.1.1. Sistema de evaporación térmica.

Es una técnica para hacer crecer películas, la cual consiste en calentar el material hasta la evaporación para depositarlo en un sustrato. El vapor, al llegar al sustrato, termina condensándose en forma de película delgada sobre su superficie. Esto también ocurre con las paredes de la cámara de vacío en donde se realiza la evaporación. Normalmente la evaporación se realiza en el interior de una cámara bajo presiones del orden de 10^{-5} torr o aún menores con el objetivo de evitar la reacción del vapor producido con la atmósfera ambiente. A estas presiones, el recorrido libre medio de los átomos es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que la trayectoria que siguen las partículas es prácticamente una línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato [1].

En la figura 2.2 se muestra el esquema de una cámara de evaporación térmica. El material a evaporar se coloca en una canastilla formada por un filamento conectado a una fuente de corriente. Al circular la corriente eléctrica por el filamento éste se calienta y evaporará el material por toda la cámara vacío, condensándose una parte en los sustratos dados. Los materiales más utilizados en los filamentos son: tántalo (Ta), molibdeno (Mo) y tungsteno (W) [2].

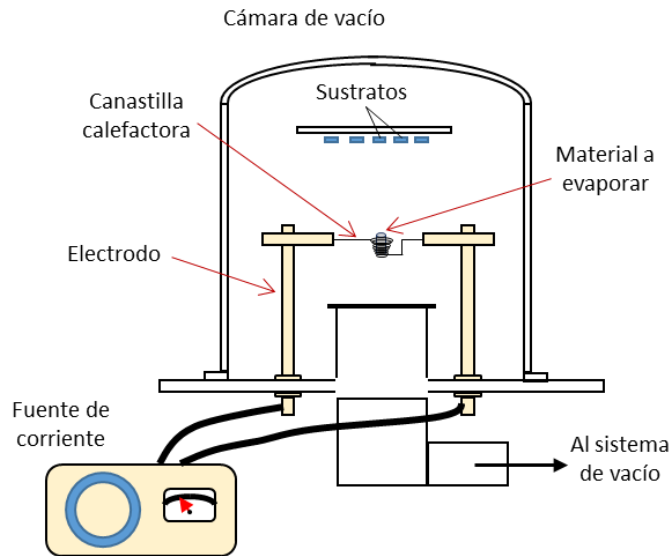


Figura 2.2. Esquema del sistema de evaporación térmica en el interior de una campana de vacío.

2.1.2. Crecimiento de películas delgadas por pulverización catódica (*sputtering*).

Es una técnica empleada para crecer películas delgadas, la cual consiste en la evaporación de los átomos de un material sólido llamado “blanco” mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. De esta manera el material al ser impactado por las partículas energéticas es erosionado en forma de vapor el cual se irá depositando en forma de capas sobre un sustrato. Los iones que chocan con el blanco se obtienen de la formación de un plasma en la cercanía del cátodo [3].

La pulverización catódica es causada por el intercambio de momento entre los iones y átomos del material, debido a las colisiones, cuando los iones golpean a un material sólido. Las colisiones entre los iones y los átomos del material pueden tener como resultado que algunos átomos cerca de la superficie sean expulsados del material.

En la figura 2.3 se muestra un esquema del sistema de depósito por *sputtering*. En una cámara de vacío, en la cual en su interior se tienen dos electrodos el ánodo y el cátodo, una descarga eléctrica que se origina cercana al cátodo en un entorno de baja presión controlada por el suministro de un gas residual argón (Ar). Al usar una fuente de *DC* o *RF* se crea dentro de la cámara una diferencia de potencial negativo capaz de ionizar el gas residual. Los electrones cercanos al blanco tiene un recorrido libre medio menor de tal forma que la ionización se incrementa. Por lo tanto los iones de argón se excitan hacia el cátodo y lo golpean. Durante la colisión, la energía de los iones es cercana a los eV, el blanco es erosionado y es depositado sobre la superficie del sustrato.

Varios sistemas de *sputtering* aprovechan un magnetrón para aumentar las tasas del depósito del sistema. Este magnetrón se basa en una serie de imanes que combinados con el campo eléctrico interior en los dos electrodos, produce que los electrones describan trayectorias helicoidales aumentando los choques de los átomos del gas residual con el blanco, es decirse incrementar la densidad de plasma debido al aumento de la densidad de corriente en el blanco lo que permite mejorar la tasa de depósito sobre el sustrato [4].

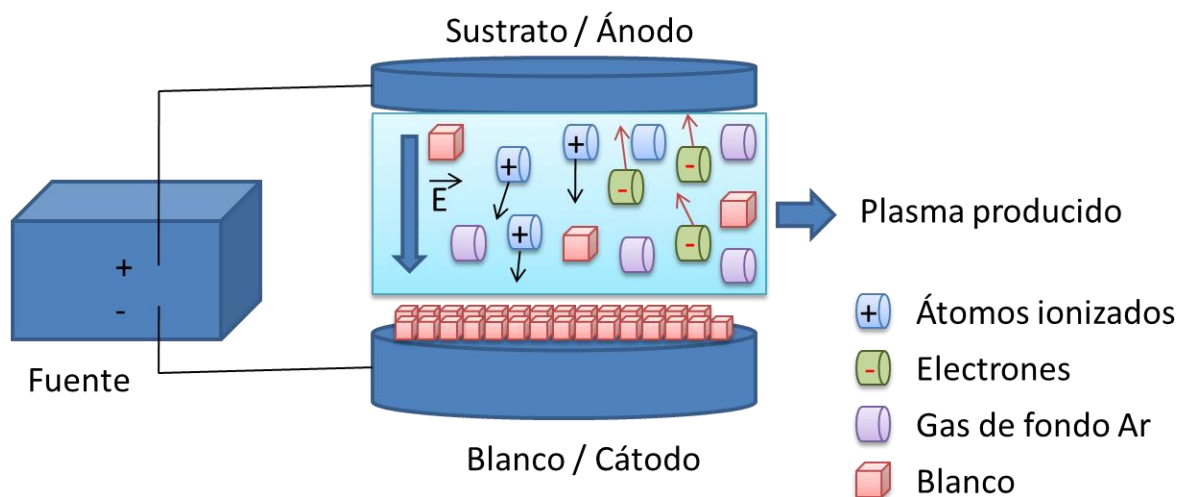


Figura 2.3. Sistema de *sputtering* donde se aprecia la fuente de voltaje que induce la ionización del gas residual argón.

2.2. Técnicas de análisis.

Para el estudio de las muestras de este trabajo se emplearon las siguientes técnicas de análisis: difracción de rayos X que nos permite verificar la estructura y composición química; la ionoluminiscencia para analizar los defectos; la retrodispersión de iones para determinar el grosor de las películas y su estequiometría y microscopia electrónica de barrido para analizar la morfología superficial.

2.2.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos es una técnica muy empleada para conocer y analizar la estructura de los materiales sólidos.

Unas de las maneras para producir rayos X es mediante la aceleración de electrones y aplicando una diferencia de potencial grande $\sim 30 - 40 \text{ kV}$, de manera que se hagan incidir sobre una placa metálica (ánodo), que puede ser de cobre, Molibdeno, Cobalto, o Hierro, entre otros. Los rayos X se producen cuando los electrones son repentinamente desacelerados tras la colisión con los electrones del material a este fenómeno se le conoce como radiación de frenado o "*brehmsstrahlung*". Otro caso puede ser si los electrones que bombardean el material tiene suficiente energía, pueden golpear y sacar un electrón de una capa interna de los átomos del material, luego, los electrones de los estados superiores caen para llenar los huecos vacantes, emitiendo fotones de rayos X con unas energías precisas, determinadas por los niveles de energía de los electrones, estos fotones de rayos x reciben el nombre de "rayos X característicos" son los utilizados para la investigación de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

Considerando la naturaleza ondulatoria de los rayos X, se puede tener información acerca de los sólidos por medio de la difracción y la interferencia. En 1912 von Laue sugirió que la estructura periódica de un cristal podría usarse como una rendija de difracción. Más tarde en 1913, William Lawrence Bragg y William Henry Bragg usaron la idea de los cristales como rendijas para analizar patrones de difracción de los rayos X. Basados en una geometría simétrica con reflexión se obtiene la relación conocida como Ley de Bragg que se describe a continuación por medio de la ecuación (2.1).

De acuerdo con la Figura 2.4 la diferencia de camino óptico δ entre dos haces de rayos X es:

$$\delta = \overline{AB} + \overline{BC}$$

en donde $\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin \theta$, de tal manera que $\delta = 2\overline{AB} = 2d \sin \theta$. Pero para tener reflexión se considera $\delta = n\lambda$, obteniendo así la expresión para la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{2.1}$$

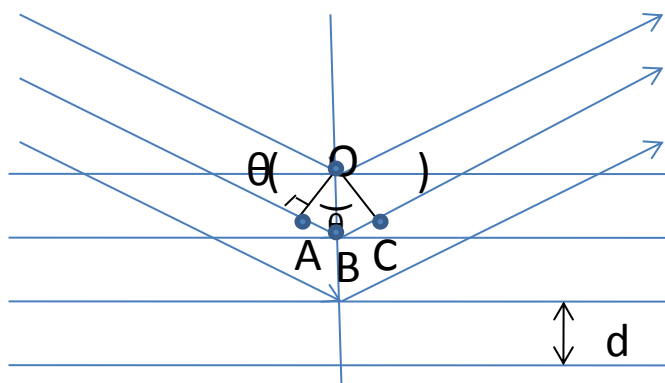


Figura 2.4. Representación geométrica de la difracción de rayos x que da lugar a Ley de Bragg.

En la ecuación (2.1) se tiene que n es el orden de difracción y es igual al número de longitudes de onda que hay entre las trayectorias de los rayos al ser dispersados por los planos adyacentes. Para los valores fijos de λ y d hay muchos valores $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, que corresponden a los valores de $n = 1, 2, 3, \dots$ y que cumple con la ecuación (2.1) para que ocurra la difracción.

Es el método más general y sus aplicaciones son muy variadas; puede utilizarse para la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, estudio de texturas, determinación del tamaño de los cristalitos, etc.

Los rayos X impactan con una muestra conformada por un polvo o agregado policristalino. La muestra debe estar integrada por un número muy elevado de pequeñísimos fragmentos cristalinos idealmente desorientados al azar unos respecto a otros, de forma tal que no exista ningún tipo de semejanza en la orientación de los cristales. La muestra se sitúa sobre una plataforma giratoria. Se detecta la radiación difractada por la ionización que ella produce en la cámara. Cuando se coloca la muestra a un ángulo arbitrario con respecto al rayo X incidente, muy poca radiación difractada alcanza el detector, ya que es posible que a este ángulo no haya plano de la red cristalográfica que satisfaga la condición de Bragg ec. (2.1), para que haya una intensidad difractada máxima. Sin embargo, a medida que se hace rotar la muestra, algunos grupos de planos eventualmente llegan a estar alineados aun ángulo que satisface la ecuación (2.1), y una señal fuerte aparece en el detector. A medida que se va rotando la muestra, esta señal desaparece, pero a otro ángulo puede aparecer otra señal de difracción cuando una nueva serie de planos de la red satisfaga la ecuación de Bragg. Como muestra la red de la figura 2.5, hay muchas series de planos paralelos en una malla, y así la radiación difractada se observa desde muchos ángulos [5].

Sin embargo, solo los planos de la red que contienen un gran número de átomos reflejarán los rayos X apreciablemente, por lo cual en la práctica se observa solamente la difracción de los planos reticulares más importantes [6].

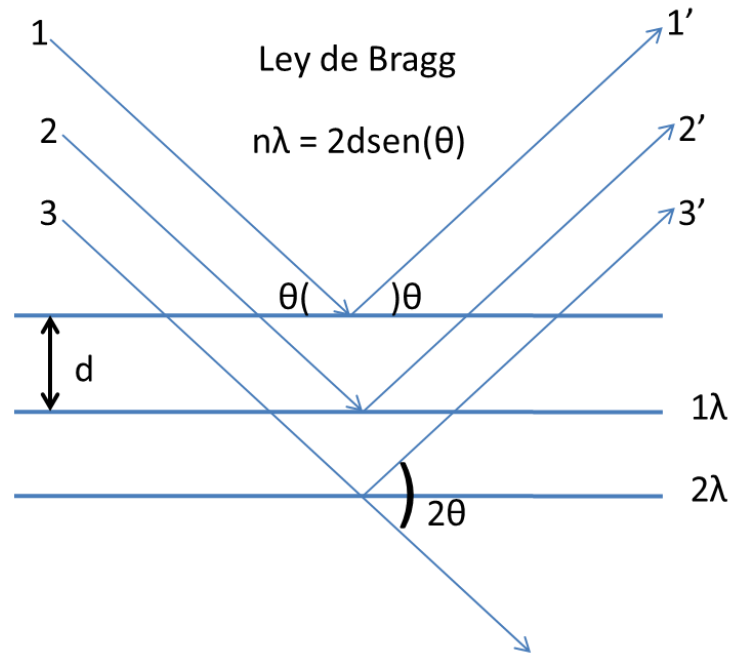


Figura 2.5. Representación de la difracción de rayos X al reflejarse por los planos atómicos de un cristal.

2.2.2. Retrodispersión de Rutherford (RBS).

La retrodispersión de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), lleva el nombre del físico Ernest Rutherford, ya que fue el primero en usarlo. Este método se emplea para determinar la composición elemental de la materia, consiste en bombardear un blanco con iones ligeros, como protones o partículas alfa, y analizar las energías de aquellos que fueron retrodispersados por colisiones con núcleos de la muestra.

En la descripción de este método se pueden usar los modelos clásicos, ya que la sección eficaz de dispersión de partículas calculadas clásicamente coincide con la mecánica cuántica usando la aproximación de onda plana de Born.

Consideramos una colisión elástica donde una partícula de masa m_1 con velocidad v_0 impacta a una partícula de masa m_2 en reposo, tal como se muestra en la figura 2.6. Después del choque la partícula m_1 sale en dirección θ con velocidad v_1 y la m_2 adquiere una velocidad v_2 en la dirección φ . Por conservación del momento y energía se tienen las siguientes expresiones [7]:

$$m_1 v_0 = m_1 v_1 \cos \theta + m_2 v_2 \cos \varphi \quad (2.2)$$

$$m_1 v_0 \sin \theta = m_2 v_2 \sin \varphi \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_0^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (2.4)$$

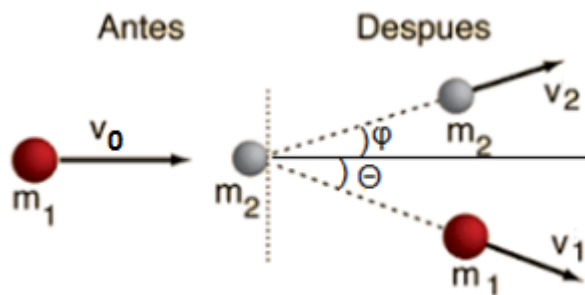


Figura 2.6. Muestra la colisión de dos partículas donde una de ellas con masa m_1 y velocidad v_0 impacta a otra de masa m_2 en reposo.

Si se considera que las energías inicial y final de la partícula incidente son

$$E_0 = \frac{1}{2} m_1 v_0^2 \quad (2.5)$$

$$E_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad (2.6)$$

y usando las ecuaciones (2.2) a (2.4) tenemos que el factor cinemático de dispersión se expresa de la siguiente manera:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (2.7)$$

De esta manera el valor de K expresa la proporción de energía con la que resulta la partícula m_1 al ser dispersada a un ángulo θ en una colisión con la partícula m_2 . Este coeficiente es muy importante pues con él es posible determinar la masa atómica del átomo con que fue retrodispersado el proyectil.

Si queremos conocer cuántos iones van a ser dispersados con un ángulo θ dado, dentro de un ángulo sólido $d\Omega$ por un núcleo, se define la sección eficaz $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ que es proporcional a la probabilidad de que ocurra dicho evento. La sección eficaz promedio queda expresada como:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega. \quad (2.8)$$

Considerando la colisión elástica y una interacción coulombiana, en el sistema de referencia del laboratorio Rutherford mostró que se expresa de la forma:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \theta} \right]^2 \frac{[(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + m_2 \cos \theta]^2}{[m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.9)$$

donde Z_1 y Z_2 son los números atómicos del proyectil y el blanco, e la carga del electrón y E la energía del ion antes de la colisión. Esta expresión permite cuantificar las proporciones de elementos en la muestra.

Por otro lado cuando el ion incide con una energía E_0 en el blanco, debido a las interacciones con los electrones y núcleos presentes el ion al moverse en el interior va a perder energía. Si atraviesa una distancia x en el material tendremos que la energía a esa profundidad será:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left[\frac{dE}{dx} \right] dx, \quad (2.10)$$

donde $\frac{dE}{dx}$ indica el frenado (o pérdida de energía por unidad de longitud) del ion en el material. Este frenado es muy importante ya que nos da la información del espesor del blanco [10].

La sección eficaz de frenado se expresa como:

$$S = \frac{1}{N} \left[\frac{dE}{dx} \right], \quad (2.11)$$

en donde la N es el número de átomos por unidad de volumen en la muestra. Además la sección eficaz de frenado se divide en dos contribuciones principales: una por el choque con los núcleos S_n del blanco y otra con los electrones S_e . De esta manera:

$$S = S_n + S_e. \quad (2.12)$$

En la figura 2.7 se muestra el frenado electrónico y nuclear de iones de He incidiendo sobre un blanco de zinc [8].

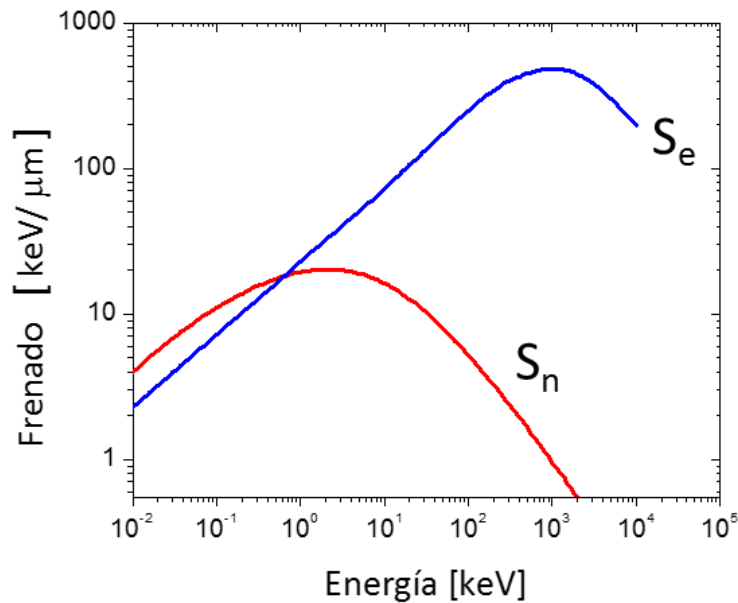


Figura 2.7. Frenado nuclear S_n y electrónico S_e para iones de He incidentes sobre un blanco de zinc a diferentes energías, desde 10 eV hasta 10 MeV.

Con estos tres conceptos (factor cinemático, sección de retrodispersión y frenado) es posible simular el espectro RBS para una película delgada sobre un sustrato. Para estas simulaciones existen diversos programas de cómputo como el RUMP [9] o el SIMNRA [10] que permiten comparar las simulaciones con espectros experimentales de RBS para una muestra y con ello poder determinar su composición elemental. En la figura 2.8 se muestran tres casos de espectros RBS utilizando iones de helio para una película delgada P sobre un sustrato S (figura 2.8a) La figura 2.8b corresponde a una película de un elemento más pesado que el del sustrato, mostrándose el caso oro sobre silicio. La figura 2.8c corresponde a una película de un elemento más ligero que el del sustrato, mostrándose el caso de silicio sobre cobre. Finalmente, la figura 2.8d presenta una película con una masa parecida a la del sustrato, mostrándose el caso de titanio sobre cobre [9].

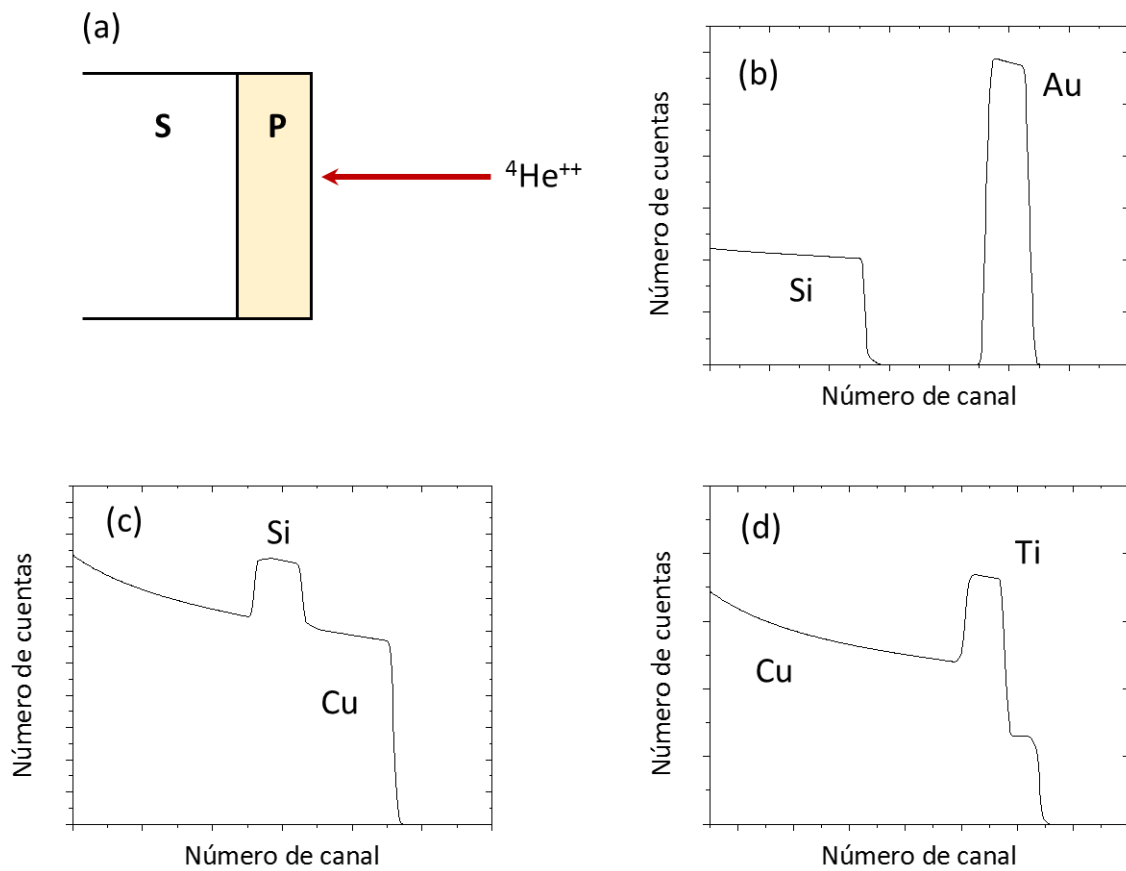


Figura 2.8. Espectros de RBS correspondientes a iones de He incidentes sobre una película delgada P sobre un sustrato S, considerando diferencias en sus masa atómicas.

En la figura 2.9 se muestran simulaciones usando RUMP [9] de espectros RBS con iones de He para: 2.9a un blanco metálico de Fe puro y 2.9b el mismo blanco metálico con su superficie oxidada. Como puede observarse el escalón de la parte correspondiente al Fe oxidado es más pequeño que el del Fe metálico. Con base en la altura de este escalón es posible determinar la estequiometría del óxido.

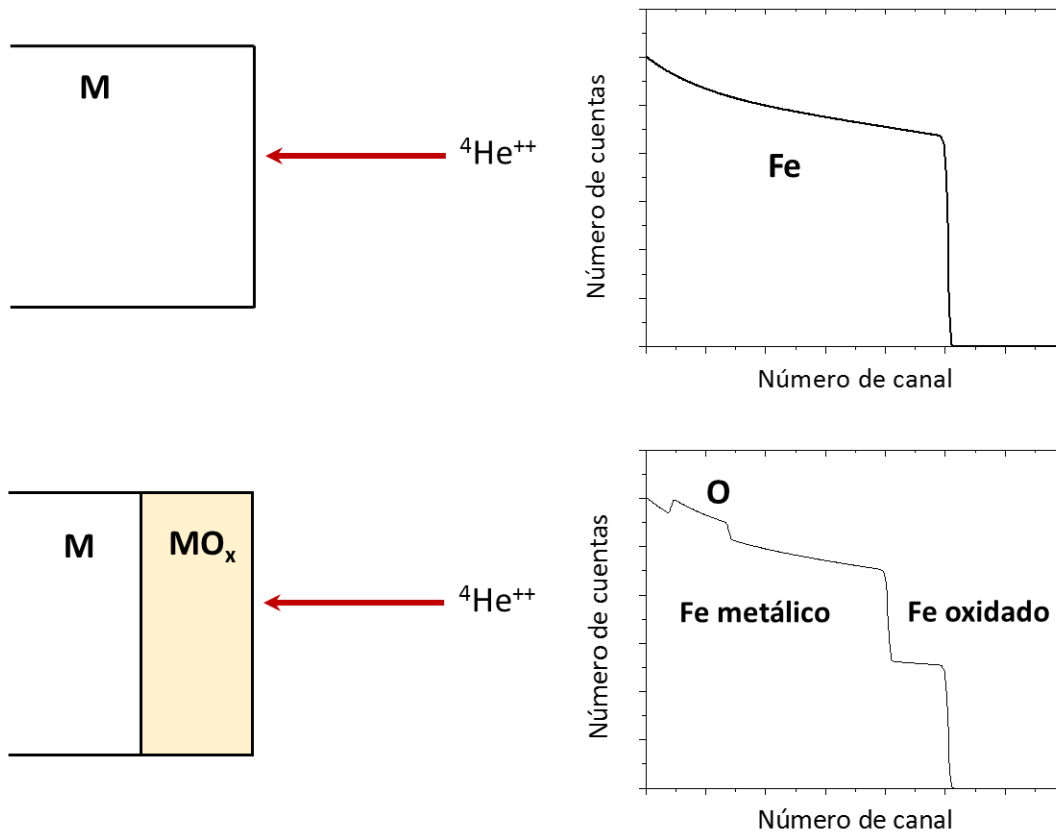


Figura 2.9. Simulaciones RUMP de espectros RBS para una muestra metálica pura de Fe (arriba) y para una muestra del mismo material oxidada en su superficie Fe_2O_3 (abajo).

2.2.3 Procesos de luminiscencia (ionoluminiscencia).

La irradiación de la superficie de un material con fotones o partículas induce la emisión de radiación electromagnética en las capas electrónicas de los átomos más allá de la producida por efecto térmico de radiación de cuerpo negro. La emisión de los fotones puede ser en los rayos X, el ultravioleta ($< 400 \text{ nm}$), visible ($400\text{-}700 \text{ nm}$) e infrarrojo ($\text{IR} > 700 \text{ nm}$). En general este efecto es conocido como luminiscencia, pero dependiendo del tipo de radiación incidente y las propiedades del proceso de emisión puede clasificarse como:

- Fluorescencia si la emisión de los fotones ocurre en $< 10^{-8}$ segundos después de la interacción de los átomos del sólido con la radiación incidente.
- Fosforescencia, si la emisión de fotones continúa más de $> 10^{-8}$ segundos.

La luminiscencia de un material depende del tipo de fuente empleada para excitar a los átomos del material y por eso se divide en tres tipos [11-13]:

a) Fotoluminiscencia (PL, *Photoluminescence*), debida a la irradiación con fotones. Se utiliza una fuente luminosa.

b) Catodoluminiscencia (CL, *Cathodoluminescence*), debida a la irradiación con electrones.

c) ionoluminiscencia. (iL, *ionoluminescence*), debida a la irradiación con iones.

La CL e iL difieren de la PL cuando la energía de la fuente de excitación empleada es menor que la distancia de la banda prohibida. En este caso la excitación CL y iL dependen de la energía de excitación sin ionizar o formar pares electrón-hueco. Sin embargo cuando se utiliza una fuente de luz UV, los procesos de PL son similares a los de CL e iL, involucrando procesos semejantes: la formación de centros luminiscentes, ionización y formación de centros electrón-hueco, así como la introducción de defectos que pueden actuar como nuevos centros luminiscentes.

La CL se realiza comúnmente con los cañones de electrones de microscopios electrónicos a energías de varios keV y debido a su gran dispersión al chocar con las muestras su penetración es muy poca y solamente se excita la parte más superficial de la muestra. En el caso de la ionoluminiscencia utilizando iones de energías de MeV presentan una menor dispersión y una penetración de unos cuantos micrómetros.

La teoría de bandas permite explicar el fenómeno de la luminiscencia. En un material aislante o semiconductor transparente, como por ejemplo cuarzo o calcita, en donde sus bandas de conducción y de valencia se encuentran separadas por una banda prohibida o gap, como se muestra en la figura 2.10a.

Si el material es irradiado con partículas con suficiente energía, los electrones de la capa de valencia pueden ser removidos hacia los niveles más energéticos de la capa de conducción, como se muestra en la figura 2.10c. Cuando los electrones energéticos tiendan a regresar al estado base en la capa de valencia, estos pueden ser temporalmente atrapados (en escala de microsegundos) por trampas intrínsecas (defectos estructurales del material) y trampas extrínsecas (impurezas en el material). En este proceso de decaimiento del electrón a la capa de valencia se emiten fotones con longitudes de onda características de estos saltos energéticos. Véase la figura 2.10d.

Hay varios posibles modos en los cuales las trampas pueden interactuar para producir la luminiscencia. Cuando los electrones son excitados por las partículas a la banda de conducción pueden volver a “caer” o regresar a la banda de valencia. Pero también pueden viajar por la banda de conducción hasta encontrar una trampa y quedar capturados unos instantes. En este segundo caso, el electrón puede caer a la banda de valencia o ser capturado nuevamente por otra trampa, emitiendo fotones cuyas energías (longitudes de onda) dependen de estas caídas entre niveles. La intensidad de estas emisiones está generalmente asociada a la densidad de trampas.

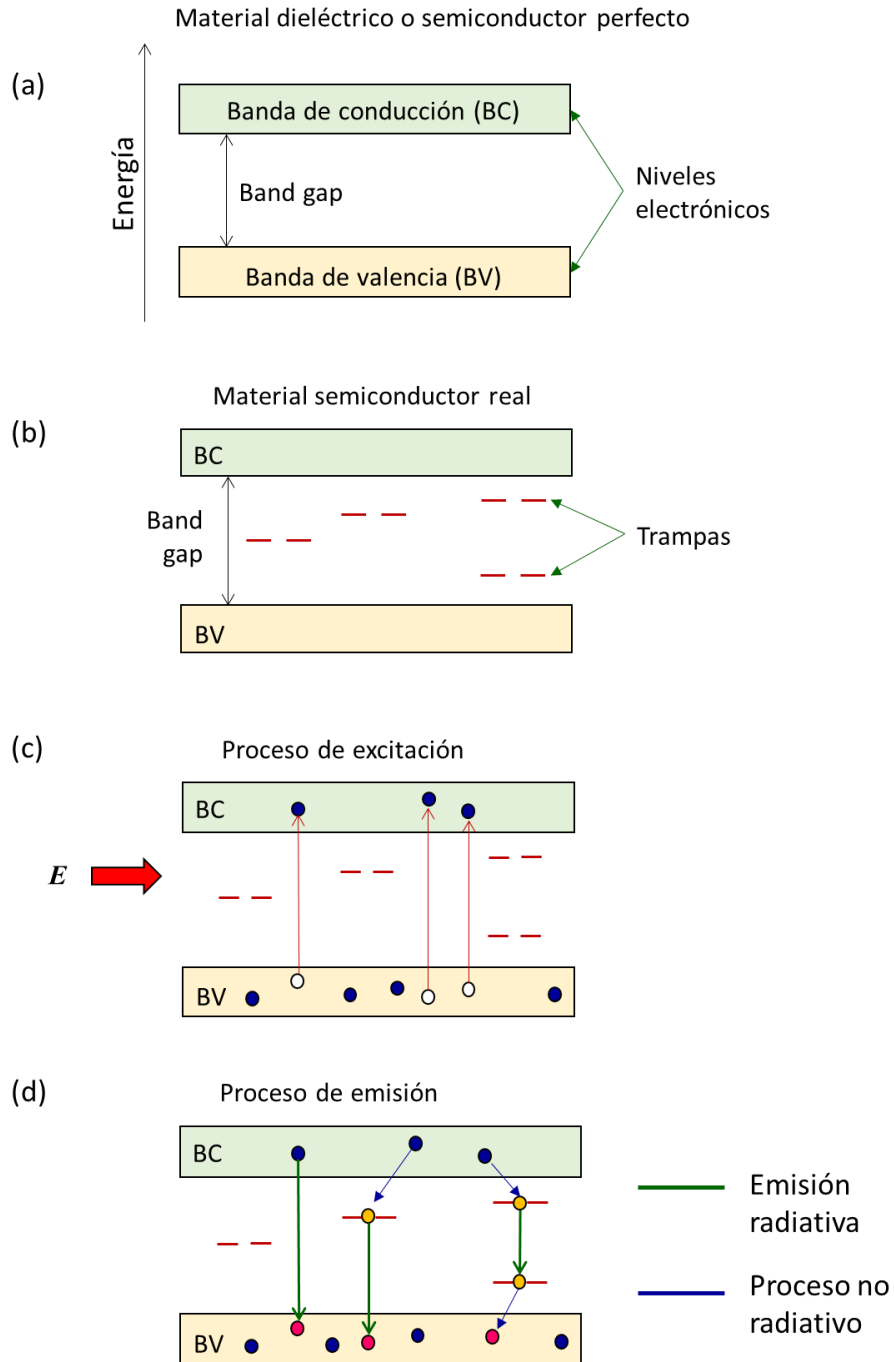


Figura 2.10. Esquema de bandas para un material dieléctrico o semiconductor. (a) Para un material semiconductor ideal los electrones solamente pueden estar en la banda de valencia y de conducción las cuales están separadas por una región prohibida, conocida como *band gap* y que corresponde a un salto de energía específico. (b) Sin embargo, para un material real, por defectos puntuales en su estructura cristalina puede presentar niveles de energías o trampas en esta región prohibida. (c) Al excitar a los electrones de la banda de valencia, estos pueden excitarse y pasar a la de conducción. (d) Posteriormente, tienden a regresar al estado de menor energía emitiendo fotones al caer de la banda de conducción a la de valencia.

En un principio, las transiciones electrónicas en un átomo van acompañadas por la emisión de un fotón cuando el electrón pasa de un nivel energético mayor a uno menor. Sin embargo, en átomos que conforman materiales sólidos o líquidos puede ocurrir que estas transiciones sucedan sin la emisión de fotones, conocidas como transiciones no radiativas. En estos casos el exceso de energía es disipado de otra manera a través de los átomos o moléculas que se encuentran en contacto entre sí. Por lo general, en un sólido lo hace en la forma de fonones que están asociados a la vibración de los átomos en la red cristalina de un sólido.

La generación de fonones ocurre en los casos en los que la energía de transición es menor que la energía para producir un fonón en la red del sólido, de tal manera que la emisión radiativa es traspasada de manera efectiva al sólido y no es observada [14].

Los efectos de estas trampas pueden dividirse en dos tipos:

a) Luminiscencia intrínseca, que es resultado de las propiedades de la red cristalina del material, como vacantes por efectos no estequiométricos del compuesto, defectos puntuales, efecto del daño producido por la radiación, impurezas no activantes que generan distorsiones en la red.

b) Luminiscencia extrínseca, que es el resultado de la presencia de impurezas en la estructura atómica del material. Estas impurezas generan centros luminiscentes y comúnmente ocurren con la presencia de elementos de transición, tierras raras y elementos actínidos.

De esta manera, la IL puede utilizarse en este trabajo de tesis para caracterizar las propiedades particulares intrínsecas de las películas producidas.

Si al utilizar ionoluminiscencia no ocurre la generación de efectos secundarios como daño en la red del sólido la luminiscencia, el estudio de las propiedades del material puede hacerse de manera independiente de la fuente de excitación. Pero para la IL puede decirse que el proceso de emisión luminiscente ocurre en tres pasos:

1. Primero, los iones por su paso a través del sólido disipan su energía. Esto es debido a que el ion va chocando con los electrones y los núcleos del blanco, a través del frenado electrónico principalmente y parte por el nuclear.
2. El segundo paso es cuando ocurre la des-excitación electrónica entre niveles próximos sin la emisión de fotones. Transiciones no radiativas.
3. El tercero cuando se presentan las transiciones radiativas con su respectiva emisión de fotones.

2.2.4 Microscopia electrónica de barrido (S.E.M.)

Es una técnica para producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra. El microscopio contiene un cañón de electrones que al aplicar una diferencia de potencial que puede ir de 50 a 30000 volts, se produce un campo eléctrico que acelera a los electrones produciendo un haz el cual es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo figura 2.11) desde unos 25- 50 nm hasta unos 10 nm; es decir, el diámetro va disminuye hasta hacerse puntual. De manera simultánea, la intensidad de la corriente va ir disminuyendo desde unos 10^{-14} hasta unos 10^{-10} o 10^{-12} A. Esto implica una menor cantidad de electrones primarios [15, 16].

Luego los electrones primarios en forma de haz puntual se desplazan sobre la superficie de la muestra que irá barriendo de manera continua.

Durante la interacción del haz de electrones primarios (figura 2.12) con la superficie de la muestra se producen electrones secundarios que al ser captados por un detector, inciden sobre un "centellador", donde cada *electrón* dará origen a varios fotones. Estos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y cada uno producirá un fotoelectrón que, usando una serie de diodos con diferencias de potencial crecientes, hace que se obtenga un fenómeno de cascada, produciendo una mayor cantidad de electrones secundarios. Dicho de otra manera, se ha obtenido una amplificación de corriente debida a los electrones secundarios originales, una amplificación de la información sobre la superficie de la muestra a analizar.

Finalmente, los electrones secundarios pasan por un video-amplificador, ahí son dirigidos hacia un tubo parecido a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) en cuya pantalla, se producirá la imagen.

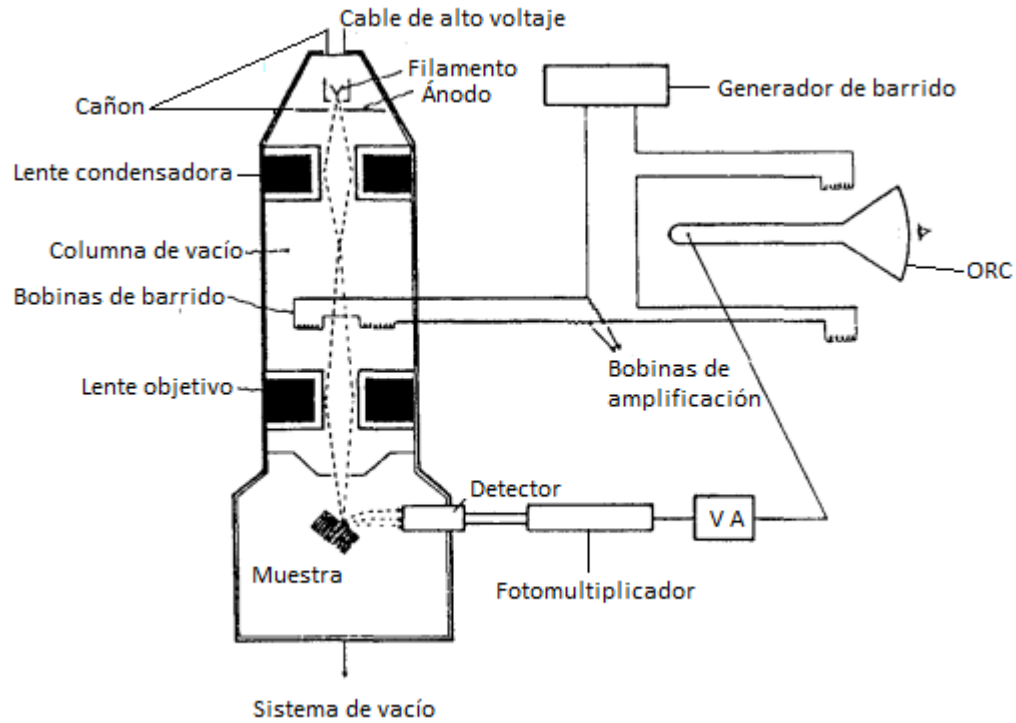


Figura 2.11. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (SEM) en el que se muestran sus diferentes componentes (imagen tomada de [17]).

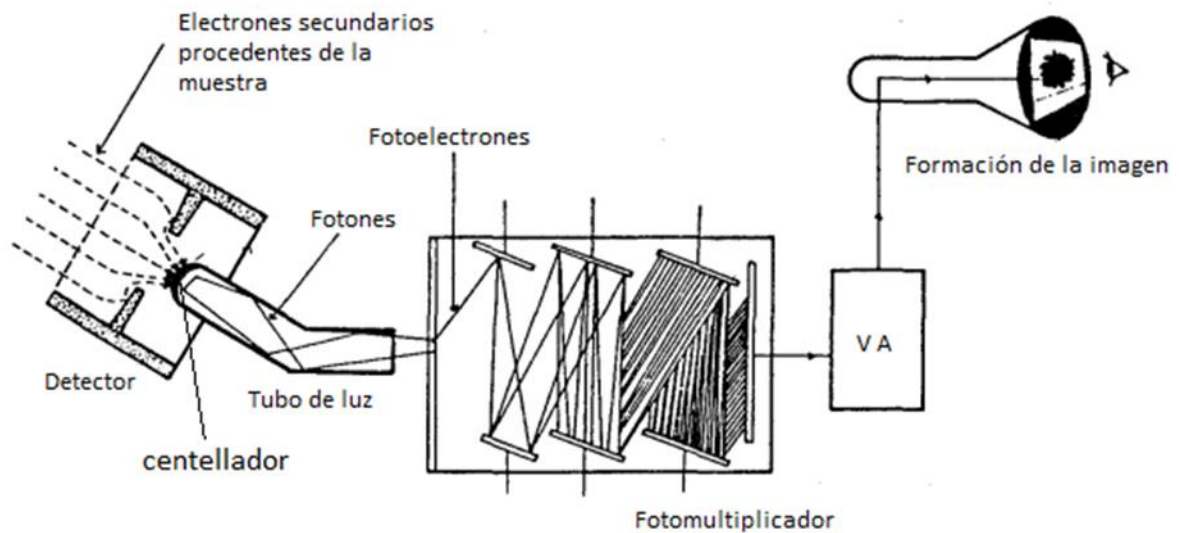


Figura 2.12. Esquema seguido por los electrones secundarios a partir de la muestra y la formación de la imagen (imagen tomada de [18]).

Referencias del capítulo.

- [1] Vossen JL, Kern W, editors. *Thin film processes*. New York, NY, Academic Press, 1978.
- [2] Matrox, D.M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publications, New Jersey 1998.
- [3] Kiyotaka Wasa, Isaku Kanno y Hidetoshi Kotera. *Sputter deposition technology*. 2nd edition 2012.
- [4] W.D. Westwood *Sputter deposition AVS Education Committee Book Series*, Vol. 2, AVS New York. ISBN 10-0-735-0105-5.
- [5] Virgilio Acosta, Clyde L. Cowan, B. J. Graham. *Curso de física moderna*. Editorial Harla, 1973.
- [6] J.M. Cowley, *Diffraction Physics*, North-Holland, Amsterdam. 1984.
- [7] Luis Rodríguez Fernández. *Comparación de los métodos de análisis PIXE y RBS en la medición de espesores de películas delgadas a bajas energías*. Tesis de licenciatura. 1988.
- [8] James F Ziegler, M.D. Ziegler, J.P.Biersack. SRIM – *The stopping and range of ions in matter (2010)*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Volume 268, Issues 11–12, June 2010, Pages 1818-1823. Página WEB: <http://www.srim.org>
- [9] Doolittle, L.R. *Nuclear Instruments and Methods B* 9 (1985) 344. Página WEB del programa: <http://www.genplot.com>
- [10] M. Mayer, Improved Physics in SIMNRA 7, *Nuclear Instruments and Methods B* 332 (2014) 176. Página WEB del programa: <http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/>
- [11] Darrell Henry, Louisiana State University. *Geochemical Instrumentation and Analysis: Cathodoluminescence Theory*. Página WEB: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/CLTheory.html
- [12] C. Yang, N.P-O. Homman, L. Johansson, KG. Malmqvist. *Microcharacterizing zircon mineral grain by ionoluminescence combined with PIXE*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 85 (1994) 808-814.
- [13] K.G. Malmqvist, M. Elfman, G. Remond, C. Yang. *PIXE and ionoluminescence - A synergetic analytical combination*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109/110 (1996) 227-233. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>

- [14] Zeev Burshtein, *Radiative, nonradiative, and mixed-decay transitions of rare-earth ions in dielectric media*, *Optical Engineering* 49 (2010)091005.
<https://doi.org/10.1117/1.3483907>
- [15] Autrata, R. & Hejna, J. Detectors for low voltage scanning electron microscopy. *Scanning* 13 (1991) 275–287.
- [16] Cuevas, L Herrera, M.I & Santa María, 1991. *Métodos de Microscopía de Barrido*. HAYA, M.A., 1978.
- [17] de Harven, E. & Soligo, D. *Backscattered electron imaging of the colloidal gold marker on cell surfaces*. In: *Colloidal Gold. Principles, methods and applications*. (Hayat M.A. ed.). Vol1. San Diego, Academic Press. 1989.
- [18] Hammond, C. *Introduction to Crystallography*. Royal Microscopical Society Microscopy Handbooks 19. Oxford Science Publications. Oxford, 1990.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1. Preparación de las muestras.

Uno de los objetivos de este trabajo fue crear películas delgadas de óxido de zinc sobre sustratos de vidrio, cobre y óxido de cobre que puedan ser aplicadas en la fabricación de celdas solares. Para la obtención de las muestras se emplearon 2 procesos de depósito: evaporación térmica y *sputtering* con la finalidad de comparar los resultados obtenidos por ambos.

3.1.1. Preparación de los sustratos.

Los sustratos de vidrio consistieron en pedazos cuadrados de vidrio sódico cálcico de 1 cm × 1 cm a 2.5 cm × 2.5 cm. Estos se obtuvieron cortando portaobjetos para microscopio óptico de la marca Corning tipo 2947C.

Utilizando guantes de vinyl, marca flex vinyl (no estéril y sin talco), se procedió a la limpieza de las piezas de vidrio con jabón neutro líquido y una gasa para retirar de manera mecánica grasa e impurezas en sus superficies. Posteriormente se colocaron en un baño ultrasónico durante 10 minutos en una solución de 50% alcohol etílico y 50% agua destilada. Finalmente la humedad fue removida utilizando una pistola de aire.

Los vidrios con cubierta de óxido de estaño con indio (*ITO, Indium-tin oxide*) se obtuvieron de Sigma Aldrich, con una resistencia promedio de 90 ohms. Estos se cortaron en cuadrados de 2.5 cm × 2.5 cm, pero ahora su limpieza se realizó con un hisopo de algodón para no rayar o afectar el recubrimiento conductor.

Para los sustratos de cobre y óxido de cobre se partieron láminas metálicas comerciales de cobre con espesores de 0.2 mm y 0.7 mm. Estas también se cortaron en cuadrados de 1 cm × 1 cm a 2.5 cm × 2.5 cm. Se lijaron usando lijas de agua del número 600 y 1000 para retirar las impurezas o algún barniz protector que pudiesen tener. Una vez lijadas se lavaron con jabón neutro líquido y se realizó un baño ultrasónico de 15 min por cada muestra.

Para obtener los sustratos de óxido de cobre, un grupo de estas láminas de cobre fueron sometidas a tratamientos térmicos, en aire, a temperaturas que se variaron desde 300°C hasta los 800°C durante un tiempo de 1 a 2 horas, para observar cómo era la estabilidad y homogeneidad de las capas de óxido formadas en sus superficies.

Posteriormente, y con base en los resultados anteriores, se decidió que las muestras de cobre ya lavadas se sometieran a un tratamiento térmico en aire a 400°C durante 1 hora a 2 horas.

Algunas láminas de cobre sometidas a un tratamiento térmico de 400°C y posteriormente se les aplicó un ataque químico con solución uno a uno de HNO_3 (ácido nítrico) y agua destilada durante

5 segundos. Para evitar una reacción violenta del NHO_3 primero se agregaron 5 ml de agua destilada para luego colocar 5 ml de NHO_3 . El uso de este ácido es con el fin de remover el CuO y que sus superficies quedaran lo más homogéneas posible con Cu_2O .

3.2 Evaporación térmica de Zinc.

Los sustratos limpios de vidrio, cobre y óxido de cobre fueron colocados en la cámara de evaporación para depositarles una película de zinc. La cámara empleada para evaporación mediante el uso de un filamento térmicos encuentra ubicada en el Laboratorio del Acelerador Van de Graaf de 0.7 MeV en el Instituto de Física de la UNAM. El sistema está formado por una campana de vacío conectada a un sistema de vacío consistente en dos bombas: una de ellas primaria o mecánica y la otra una bomba de difusión (bomba de alto vacío). En la campana de vacío hay dos electrodos por los que pasa la corriente a través de un filamento de tungsteno enrollado en forma de cono a manera de canastilla. En el interior del filamento se colocó se puso el material que fue depositado en los sustratos. En este caso el material fue zinc con 99.9% de pureza.

Los sustratos limpios se colocaron y distribuyeron adentro de la cámara de vacío, unas muestras se colocaron en dos soportes a una altura de 7 cm, otros en la base a unos 4 cm con respecto al filamento, luego se procedió a cerrar la cámara para que posteriormente se sometiera a un vacío primario. Una vez alcanzada una presión de 1.6×10^{-3} torr se procedió a encender la bomba de difusión, que junto con la ayuda de una trampa de nitrógeno líquido se logró alcanzar una presión de 1.6×10^{-5} Torr. Una vez que se mantuvo estable esta presión se procedió a realizar la evaporación térmica.

Se fue aumentando la corriente del filamento poco a poco hasta llegar a los 30 mA y por efecto Joule se fue calentando, y por ende la canastilla donde se encontraba el zinc. A medida que más corriente pasaba por el filamento, este adquiría una tonalidad de roja a amarilla y el zinc se comenzó a evaporar por toda la cámara dando como resultado el depósito de una película de zinc sobre los sustratos. Una vez evaporado todo el zinc se fue reduciendo poco a poco la corriente hasta llegar a cero. Luego se apagó la bomba de difusión manteniendo el sistema de refrigeración andando y con el apoyo de la bomba mecánica por una hora. Finalmente se apagó todo el sistema y se procedió a retirar las muestras.

Con respecto a los portaobjetos con recubrimiento de ITO de 2.5 X 2.5 cm, no se lavaron para no dañar parte de su recubrimiento conductor; se instalaron a una distancia de 7 cm del filamento y se colocó el material a evaporar que fue óxido de zinc con un 99.9 % de pureza en forma de hojuelas dentro de la canastilla descrita anteriormente.



Figura 3.1. Sistema de vacío usado para la evaporación térmica ubicado en el acelerador de Van De Graaff 0.7 Mev, del IF-UNAM.

3.2.1 Oxidación térmica de las películas de Zinc.

Para obtener la formación de una película de ZnO, las películas de Zn depositadas por evaporación térmica sobre los sustratos de vidrio, láminas de cobre y láminas de óxido de cobre, estas fueron sometidas a tratamientos térmicos para oxidarlas. Se calentaron en aire a 400°C durante 1 a 2 horas. Se utilizó esta temperatura de 400°C para evitar que los sustratos de vidrio presentaran cierta fluidez y que distorsionara a la superficie plana.

Algunas de estas películas muestras fueron sometidas a un segundo tratamiento térmico independiente del primero y bajo condiciones similares.

3.3. Depósito por pulverización catódica.

Con la finalidad de comparar los procesos térmicos empleados para crear las películas de ZnO con el proceso de *sputtering* que es uno de los más empleados en estos casos. El sistema de crecimiento de películas por *sputtering* utilizado se localiza en el laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas del Instituto de Física, UNAM.

El sistema está conformado por una cámara fabricada de acero conectada a un sistema de vacío que lo conforma una bomba mecánica y una bomba de alto vacío turbo molecular, también

incluye una válvula que controla la entrada del gas Argón a la cámara, la presión inicial del gas fue de 8000 psi (libras por pulgada cuadrada) dentro del tanque.

El proceso de depósito fue de la siguiente manera: primero se colocaron 6 muestras a una distancia de 5 cm del magnetrón y a 10 cm del blanco de óxido de zinc, montadas sobre un soporte metálico con ayuda de cinta doble cara. Se realizó un vacío a la cámara de 1.5×10^{-6} Torr, se refrigeraron con agua a 20°C la fuente magnetrón y la bomba turbomolecular. Se introdujo el gas de trabajo hasta una presión en un intervalo de 1.5×10^{-5} a 2.4×10^{-5} torr y se aplicó una diferencia de potencial programando a una potencia de 90 Watts en la fuente de poder de radiofrecuencia. La fuente permitía controlar el voltaje, la corriente o la potencia, la potencia fue seleccionada para que la descarga fuera en forma de rampa y evitar una descarga instantánea.

Al iniciar la ionización de gas argón se observa la descarga gaseosa auto sostenida cuando se alcanza la potencia seleccionada.

El plasma confinado en la región cercana al blanco da origen a la erosión del blanco, iniciando así el proceso de pulverización catódica. Después de 10 min expuestas al plasma se obtiene una presión de 2.4×10^{-3} Torr y se apaga la fuente de poder. Se cierra la válvula del gas de trabajo, por lo que se termina la descarga gaseosa. Las películas fueron sacadas de la cámara de vacío y retiradas del soporte metálico.



Figura 3.2. Sistema de vacío para el método de sputtering, dentro de la cámara de vacío se realiza una descarga de gas auto sostenida de Argón sobre las muestras de vidrio sódico cálcico con recubrimiento de ITO.

3.4 Caracterización de las muestras.

3.4.1 Difracción de rayos X.

Las mediciones por difracción de rayos X se hicieron en el laboratorio LANCIC usando el difractómetro INEL Equinox 100.

Algunos datos del equipo son: Tubo de rayos X de cobre con longitud de onda de rayos X característicos es de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, fuente de alto voltaje, generador 110 – 230 V y corriente 16 A, con sistema de enfriamiento por líquido (agua).

Detector de posición curvo CPS 180. Con 180 mm de radio, amplitud angular de 110° , modo asimétrico, con ángulo de incidencia del haz de 6° , el patrón de difracción va desde los 5° , con la presencia del beamstop llega a 110° , la salida del haz se encuentra a 6 cm de la muestra. El detector a su vez

Características del detector CPS: Configuración DSH (Debye- Scherrer-Hull), Radio de curvatura de 180 mm, hoja metálica como ánodo, rango de medición de 2θ 110° , máxima potencia 50 W.

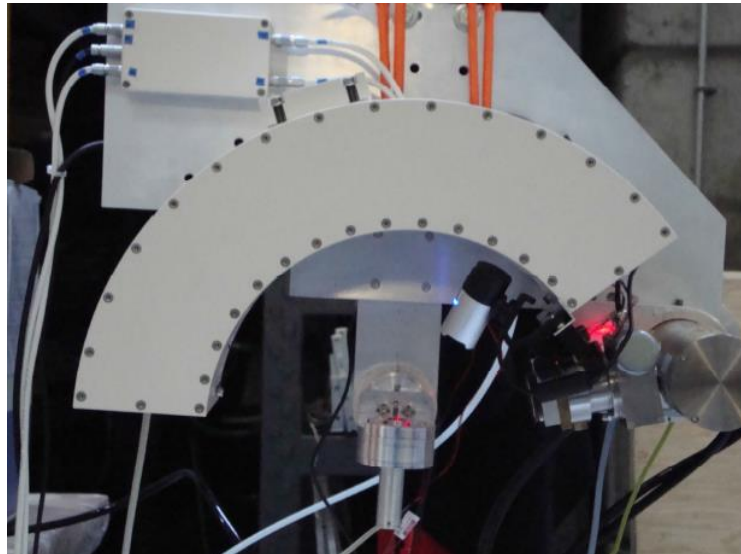


Figura 3.3. Se muestra el difractómetro usado para estudiar la composición de las muestras ubicado en el laboratorio LANCIC [1].

3.4.2. RBS.

El RBS se realizó en laboratorio del Acelerador Pelletron, ubicado en el Instituto de Física de la UNAM (Figura 3.4).



Figura 3.4. Cámara de análisis del Laboratorio del acelerador Pelletron en donde se efectuaron los análisis por RBS y Ionoluminiscencia.

3.4.3. Ionoluminiscencia.

Las mediciones de ionoluminiscencia se realizaron de dos maneras: Una por medio de un haz de protones de 3 MeV utilizando el sistema de haz externo del acelerador Pelletron del IFUNAM. En este caso se lanzaba un flujo de gas He sobre la muestra, para tener una atmósfera con la menor cantidad de aire (nitrógeno y oxígeno) que absorbiese la luz emitida.

La otra fue por medio de un haz de partículas alfa ($^4\text{He}^{++}$) de 2 MeV en el interior de la misma cámara de vacío utilizada para el RBS a presión de 1×10^{-6} Torr. En la figura 3.5(a) se muestra el interior de la cámara en donde se muestra el porta muestras y la fibra óptica con la que era colectada la luz emitida. Esta fibra tiene una lente que concentra la luz a su interior. En la figura 3.5 (b) se muestra el exterior de la cámara cubierta con una manta para reducir la entrada de luz a su interior y el espectrómetro donde es analizada la luz emitida por la muestra y colectada por la fibra óptica.

Se utilizaron dos espectrofotómetros marca OceanOptics. Uno modelo QEPro con una ranura de entrada de $100\ \mu\text{m}$ y una rejilla de difracción adaptada para el registro de luz desde $300\ \text{nm}$ hasta $1000\ \text{nm}$. El otro fue un modelo USB2000 con una ranura de entrada de $15\ \mu\text{m}$ y una rejilla de difracción adaptada para el registro de luz desde $200\ \text{nm}$ a $1000\ \text{nm}$.



Figura 3.5. En (a) se muestra el interior de la cámara de vacío en donde se observa la fibra óptica apuntando hacia el portamuestras. En (b) se muestra el exterior de la cámara y el espectrofotómetro analizador de la luz emitida por la muestra.

3.4.4 Microscopía electrónica de barrido

Microscopio Electrónico de Barrido SEM JEOL 5600LV. Figura 3.6

Este microscopio es usado para la observación de muestras en un amplio rango de magnificación arriba de 300,000x. El modo especial BV (bajo vacío) permite que especímenes no conductores (especialmente en muestras biológicas) puedan observarse en su estado original.

El análisis elemental del espécimen es también posible usando unido al microscopio el espectrómetro de rayos X (EDS).



Figura 3.6. Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido SEM 5600LV del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

Referencias del capítulo.

- [1] Valentina Aguilar Melo. Desarrollo y aplicación de difracción y de fluorescencia de rayos X in SITU para la caracterización de materiales. Tesis de maestría. 2014, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales UNAM

CAPÍTULO 4: Resultados.

4.1 Caracterización de los sustratos de vidrio.

Las películas de Zn fueron depositadas por evaporación térmica sobre los sustratos de vidrio sódico cálcico, vidrio conductor (sódico cálcico con recubrimiento de ITO), cobre y óxido de cobre. Para la caracterización de estas películas primero se presentan las propiedades observadas en los sustratos. En esta sección se muestran las referentes a los sustratos de vidrio; en tanto que los sustratos de cobre y óxido de cobre se muestran en la sección 4.3.

4.1.1 Vidrio sódico cálcico.

A partir de la Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS) se analizó la composición atómica de pedazos de portaobjetos hechos de vidrio sódico-cálcico. En la figura 4.1 se muestran dos espectros de RBS para estos vidrios utilizando iones de ${}^4\text{He}^{++}$ de 2 MeV(a) y 4 MeV (b). A partir de las simulaciones con el programa RUMP se determinó que la composición atómica estaba dentro del 5% de la composición reportada para este vidrio [SRIM], tal como se indica en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición del vidrio sódico cálcico.

Elemento químico	Composición atómica (%)
O	60
Si	25
Na	10
Ca	3
Mg	1
Al.	1

En la figura 4.2 se muestra el difractograma por rayos X del vidrio sódico cálcico, este tiene la forma esperada y correspondiente a un material amorfo. La principal protuberancia se encuentra en torno a $2\theta = 45^\circ$.

Antes de efectuar la ionoluminiscencia del vidrio por medio del haz de protones de 3 MeV con el sistema de haz externo, se realizó la medición de la emisión de luz por el choque de los protones con el gas He. En la figura 4.3 se muestra el espectro de la ionoluminiscencia del gas He. Como puede observarse las líneas de emisión están perfectamente bien definidas, como corresponde para el caso de átomos libres. A partir de esto, puede garantizarse que el espectrofotómetro utilizado tiene una buena resolución para distinguir las diversas líneas de emisión.

En la figura 4.4 se muestra el espectro de emisión ionoluminiscente del vidrio por la incidencia de los protones. En este se observan los picos debidos al gas He sobrepuestos sobre la emisión correspondiente al vidrio, que presenta dos bandas principales: una centrada en 390 nm y otra conformada por tres picos en los 500 nm, 525 nm y 630 nm.

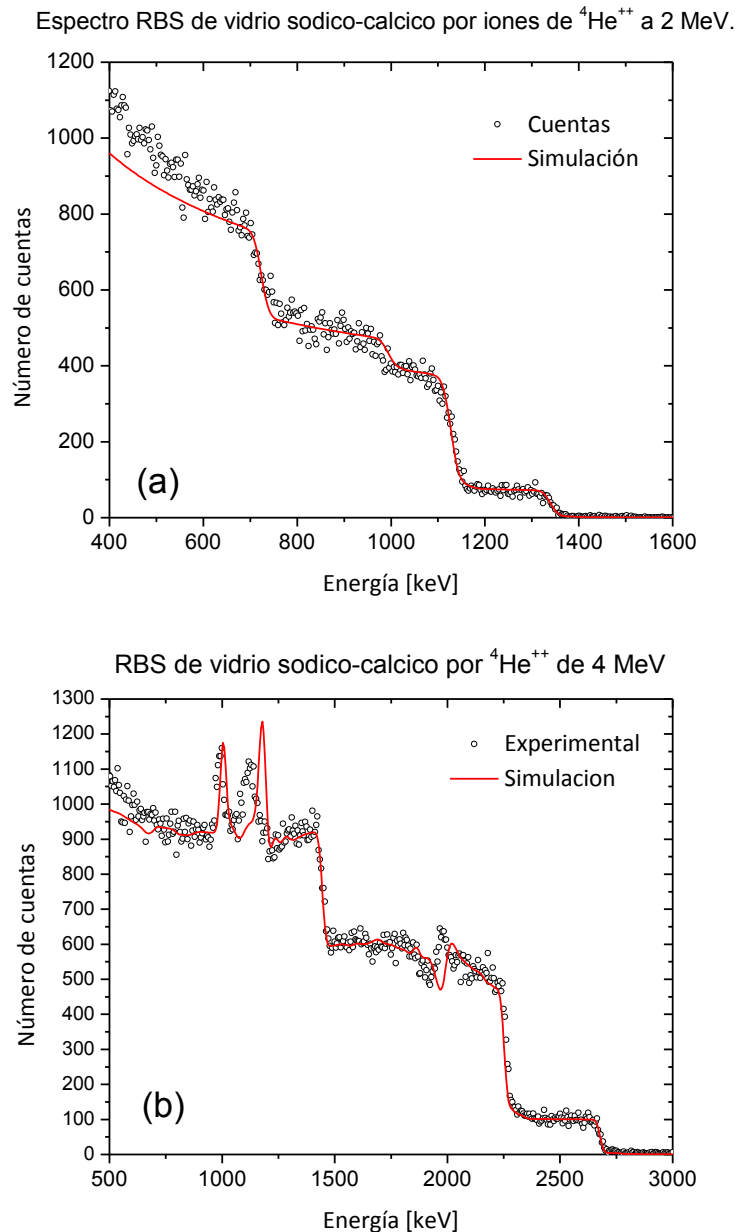


Figura 4.1. Espectros RBS obtenidos para el vidrio sódico-cálcico utilizado como sustrato. Arriba en (a) se muestra el espectro por iones de ${}^4\text{He}^{++}$ incidiendo a 2 MeV y abajo en (b) el correspondiente a una incidencia a 4 MeV. La línea continua corresponde a la simulación de su composición empleando el programa RUMP.

La emisión ionoluminiscente del vidrio por el haz de partículas alfa de 2 MeV se realizó bajo una presión menor de 2.0×10^{-6} Torr y en la figura 4.5 se muestra su espectro de emisión. En este caso también se observan las dos bandas principales de emisión: la primera centrada en 380 nm y la segunda en los 500 nm. Estas dos bandas son semejantes a las producidas con protones, pero recorridas hacia el azul. También puede observarse que la eficiencia en la detección de luz del espectrofotómetro OceanOptics 4000 al interior de la cámara de vacío fue menor que en el sistema de haz externo. Esto parece debido a las pérdidas de luz por el largo de la guía de onda, más que al efecto del cambio de ion.

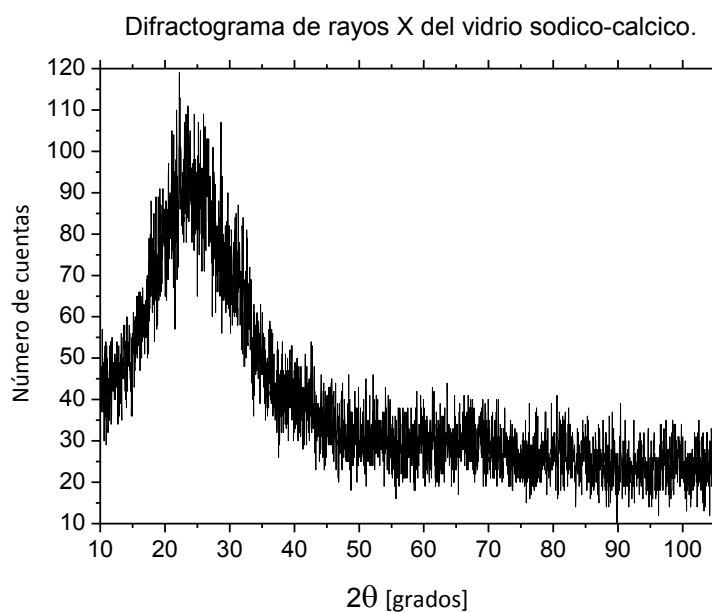


Figura 4.2. Difractograma del vidrio sódico-cálcico utilizado como sustrato.

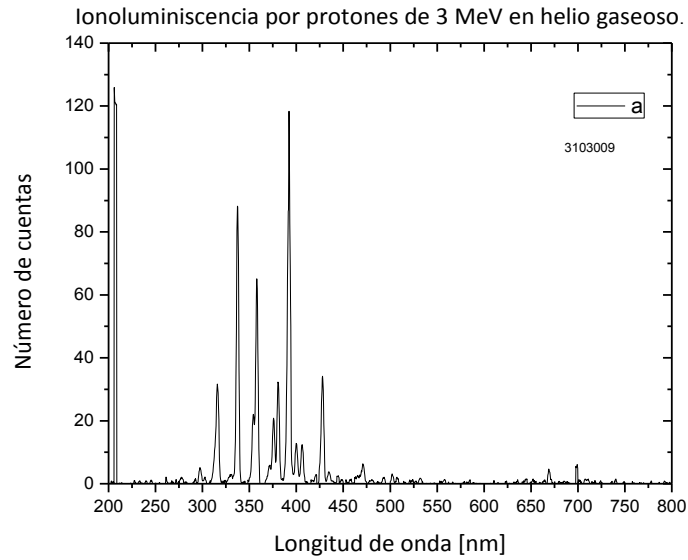


Figura 4.3. Líneas de emisión del He gaseoso inducidas por el paso de protones con energía de 3 MeV. Con ello puede observarse la resolución del espectrofotómetro empleado.

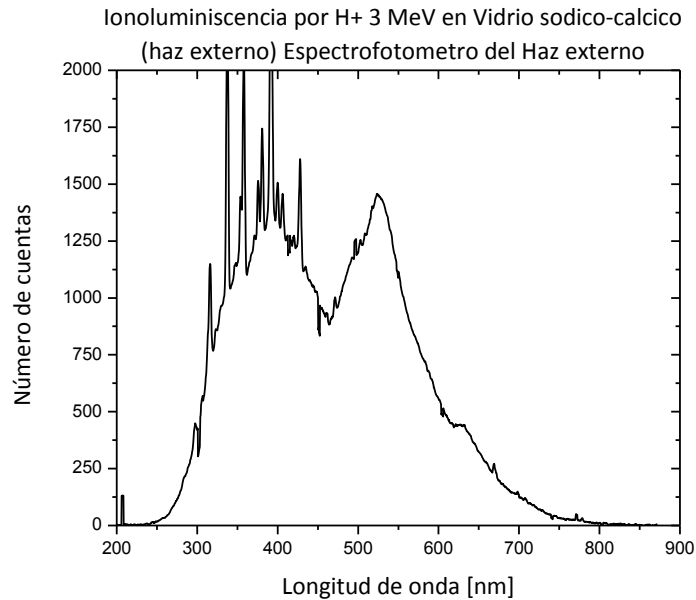


Figura 4.4. Espectro de ionoluminiscencia de una muestra de vidrio sódico cálcico inducido por protones de 3 MeV empleando el sistema de haz al aire. Se observan las líneas de emisión del gas He sobrepuestas a las del vidrio que presenta una banda centrada en los 390 nm y tres picos en 500 nm, 525 nm y 630 nm.

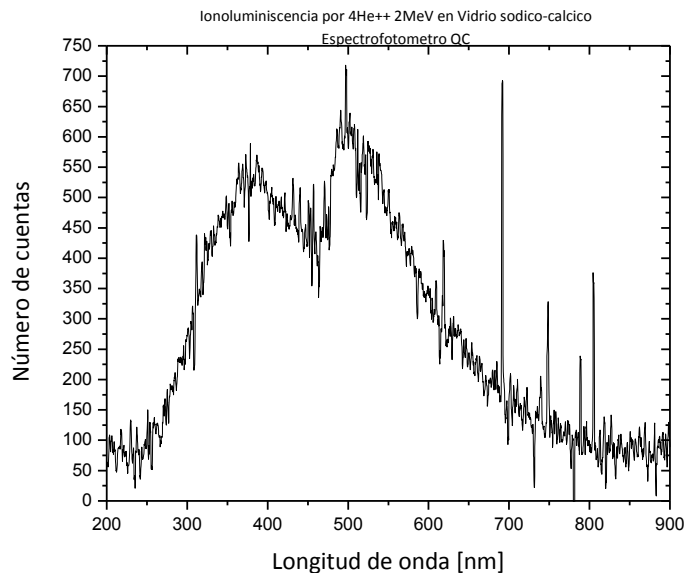


Figura 4.5. Espectro de emisión ionoluminiscente del vidrio sódico-cálcico utilizando partículas alfa de 2 MeV en el interior de una cámara en vacío.

4.1.2 Vidrio sódico cálcico con recubrimiento de ITO.

El vidrio conductor empleado consistió en vidrio sódico-cálcico con un recubrimiento delgado de ITO (óxido de indio y óxido de estaño). Se le midió la resistencia de la película utilizando un multímetro y se observaron valores entre 90Ω y 100Ω , que estaba dentro del valor especificado por el fabricante. Ello, directamente nos muestra la presencia de la película de ITO.

En la figura 4.6 se muestra el espectro RBS obtenido por la incidencia de partículas alfa de 2.0 MeV y donde la línea continua corresponde a la simulación realizada con el programa RUMP. En este caso la película de ITO se consideró que estaba compuesta por 50% de In_2O_3 y 50% de SnO_2 . El ancho de la película obtenido directamente fue de $(250 \pm 20) \times 10^{15}$ átomos/cm² y que suponiendo una densidad para el ITO de 7.14g/cm^3 (que corresponde a una densidad atómica de 8.03×10^{22} átomos/cm³), el espesor del recubrimiento fue de $30\mu\text{m}$.

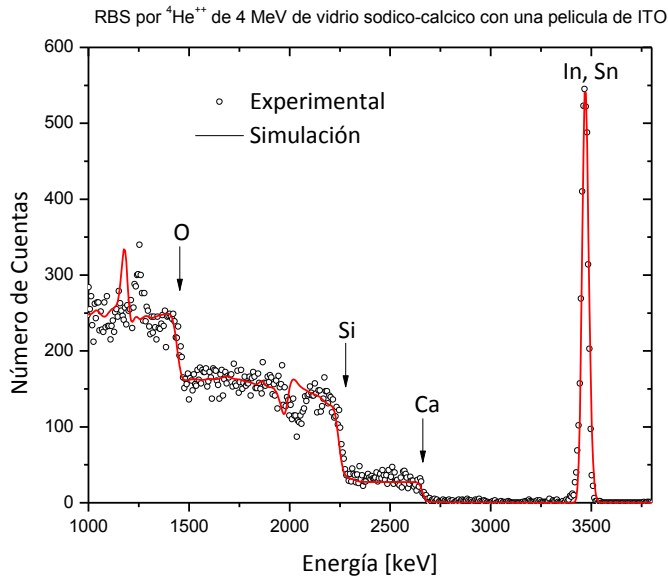


Figura 4.6. Espectro RBS por incidencia de partículas alfa de 4 MeV sobre vidrio sódico cálcico con un recubrimiento delgado de ITO. En el espectro se indica a que elementos corresponde cada “escalón”. El pico de la derecha corresponde a los elementos In y Sn que conforman la película conductora.

En la figura 4.7 se muestra el difractograma del sustrato de vidrio con recubrimiento de ITO. De aquí, la composición química observada fue de SiO_2 (de acuerdo a la carta JCPDS #00-082-0511), CaSiO_3 (JCPDS #00-084-0655), In_2O_3 (JCPDS #00-043-0621) y KAlSi_3O_8 (JCPDS #00-076-0918). (JointCommitteeonPowderDiffractionStandards, JCPDS).

En la figura 4.8 se muestra el espectro de ionoluminiscencia para del vidrio con recubrimiento de ITO inducido por partículas alfa de 2 MeV. En este caso se utilizó el espectrofotómetro OceanOptics QE-Pro con una rejilla con mayor entrada de luz que la del OceanOptics 4000, con la finalidad de incrementar la cantidad de luz que ingresa a la rejilla de difracción, pero que tiene una menor eficiencia en la detección de luz hacia el UV. Del espectro en la figura 4.8 se aprecia solamente la banda de emisión del vidrio en los 400 nm, en tanto que la de 500 a 600 nm queda dentro de las bandas de emisión del ITO muchas intensas en los 540 nm y 620 nm debidas a los óxidos de indio y estaño.

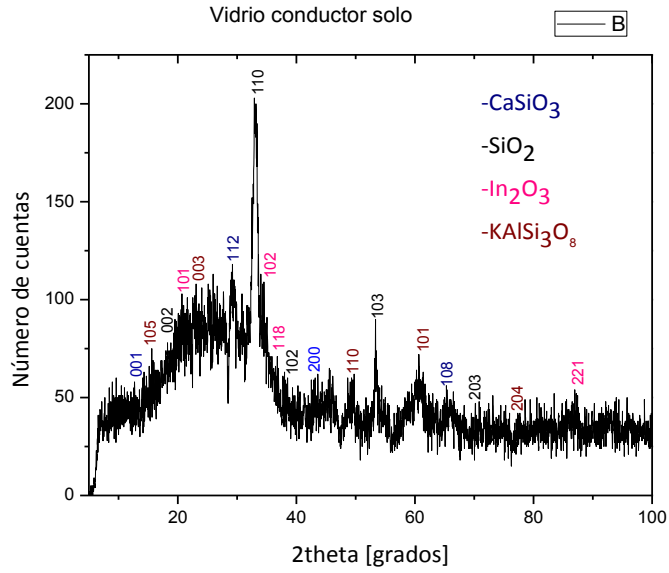


Figura 4.7. Difractograma del vidrio conductor con recubrimiento de ITO usado como sustrato.

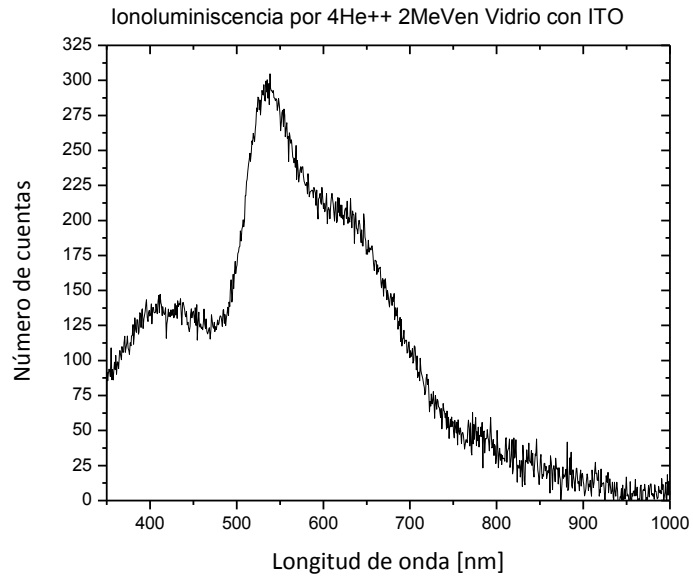


Figura 4.8. Emisión luminiscente del vidrio con recubrimiento de ITO por la incidencia de partículas alfa de 2 MeV.

4.2 Caracterización de películas de Zn sobre vidrio.

4.2.1 Películas de Zn sobre vidrio sódico-cálcico.

Una vez que se evaporaron las películas de Zn sobre los sustratos de vidrio, al sacar las muestras de la cámara de evaporación se constató que todas las películas tenían una coloración gris metálico y a simple vista presentaban uniformidad en su depósito.

En la figura 4.9 se muestra el espectro RBS típico de una película de Zn evaporada sobre vidrio sódico cálcico por la incidencia de partículas alfa de 4 MeV. El uso de esta energía de incidencia fue el más adecuado para caracterizar el espesor de las películas, pues permitía obtener la señal de los iones retrodispersados por el Zn sin superponerse con los provenientes de los elementos del vidrio. Así se encontró que los espesores de la película de Zn variaron entre los 5 nm y 800 nm.

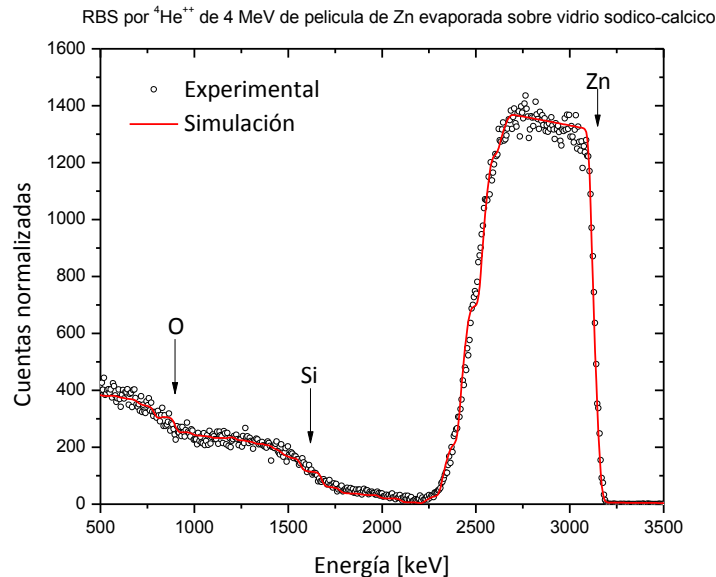


Figura 4.9. Espectro RBS típico para una película de Zn sobre vidrio. Las flechas indican la posición de los escalones del elemento correspondiente.

Por otra parte, con la incidencia de partículas alfa de 2 MeV se pudo obtener mejor resolución espacial de las películas depositadas. Así, en la figura 4.10 se muestra la comparación de la distribución del Zn para tres películas con espesores diferentes. El tamaño del “diente” o “muela” observada en el espectro está en relación al espesor de la película. A partir de estos espectros, junto con su simulación obtenida empleando el programa RUMP, se encuentra que el Zn evaporado desde el momento que se deposita se difunde en parte al interior del vidrio. Esto se constata por la inclinación de la pendiente de la caída del lado izquierdo del escalón correspondiente al Zn en el espectro RBS. Esta difusión podría deberse al efecto térmico del

filamento de evaporación que calienta a los sustratos de vidrio durante el proceso de evaporación.

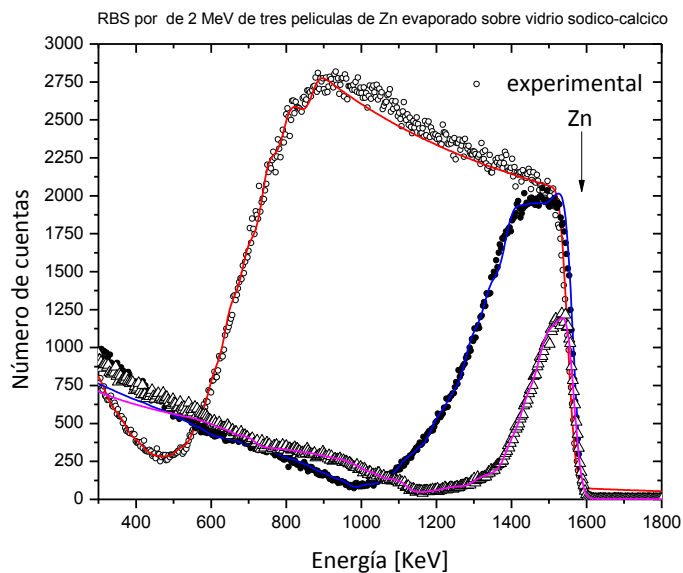


Figura 4.10. Espectros RBS usando partículas alfa a 2 MeV en tres películas de Zn depositadas por evaporación térmica en vidrio. Los espesores de estas películas fueron: 8 nm, 60 nm y 760 nm.

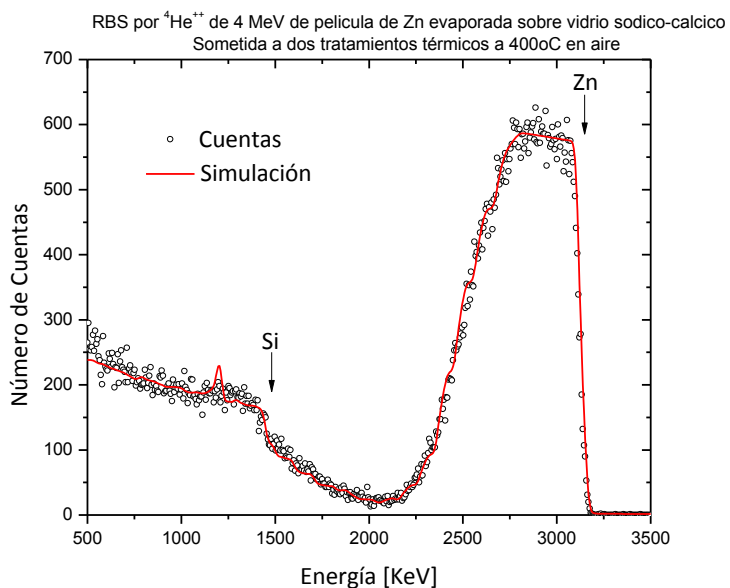


Figura 4.11. Espectro RBS por incidencia de partículas alfa a 4 MeV sobre la misma muestra de la figura 4.8 después de ser sometida a dos tratamientos térmicos a 400°C en aire.

Posteriormente, cuando se sometieron las películas de Zn a tratamientos térmicos de 400°C en aire para oxidarlas, se observa una mayor difusión del Zn hacia el interior del vidrio. En la figura 4.11 se muestra el espectro RBS por incidencia de partículas alfa de 4 MeV de la misma muestra de la figura 4.9 después de ser sometida al tratamiento térmico. La pendiente en la caída del lado izquierdo de la señal correspondiente al Zn nos da cuenta de este efecto.

Esto puede verse con mayor claridad en la figura 4.12 donde se muestra la comparación de dos espectros RBS con incidencia de partículas alfa de 2 MeV correspondientes a la película de Zn de una misma muestra antes y después de ser sometida a dos tratamientos térmicos a 400°C en aire. Además, puede apreciarse que la incidencia de las partículas alfa a 2 MeV nos permite mayor resolución espacial para la distribución de Zn.

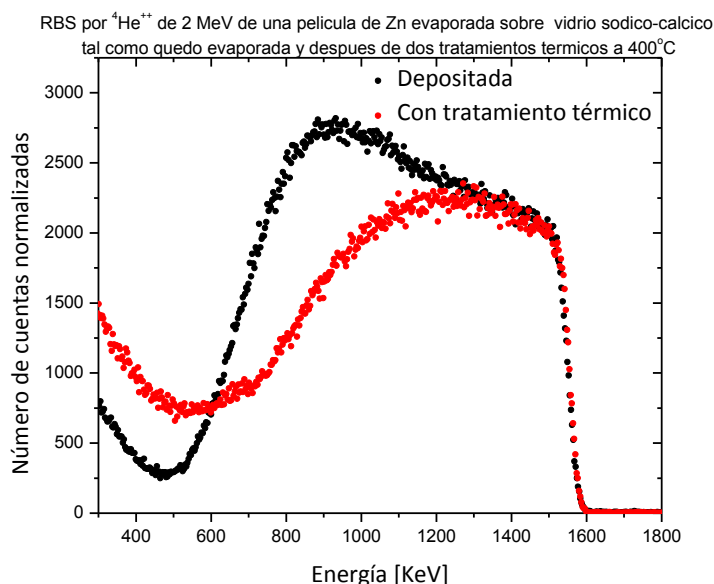


Figura 4.12. Comparación de dos espectros RBS de una misma muestra antes y después de ser sometida a tratamientos térmicos, usando partículas alfa de 2 MeV.

En la figura 4.13 se muestra la difusión del Zn al interior del vidrio en dos muestras diferentes: primero tal y como han quedado después del depósito por evaporación (sin Tratamiento térmico, sin TT). Luego después de haber sido sometidas a un primer tratamiento térmico a 400°C en aire por una hora. Y finalmente después de un segundo tratamiento a 400°C en aire. De esta figura puede observarse cómo los tratamientos térmicos ayudan a difundir el Zn, en especial el segundo tratamiento.

En la figura 4.14 se muestra el difractograma típico para una película de Zn evaporada sobre un sustrato de vidrio. A partir de ella se encuentra que las películas están compuestas exclusivamente de Zn en estado metálico. En la figura 4.14 también se indican los planos asociados a cada pico de difracción de acuerdo a la carta JCPDS #00-004-0831 del Zn.

En la figura 4.15 se muestran dos imágenes de microscopía electrónica de barrido para una de las películas de Zn evaporadas. Se encuentra que las películas son uniformes y va creciendo la película a manera de prismas. El grosor de estos prismas resulta menor a 1 μm .

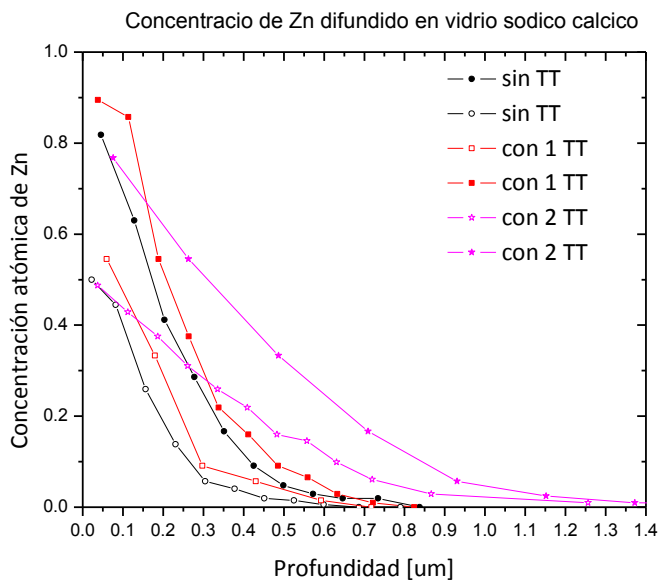


Figura 4.13. Distribución del Zn difundido en el sustrato de vidrio.

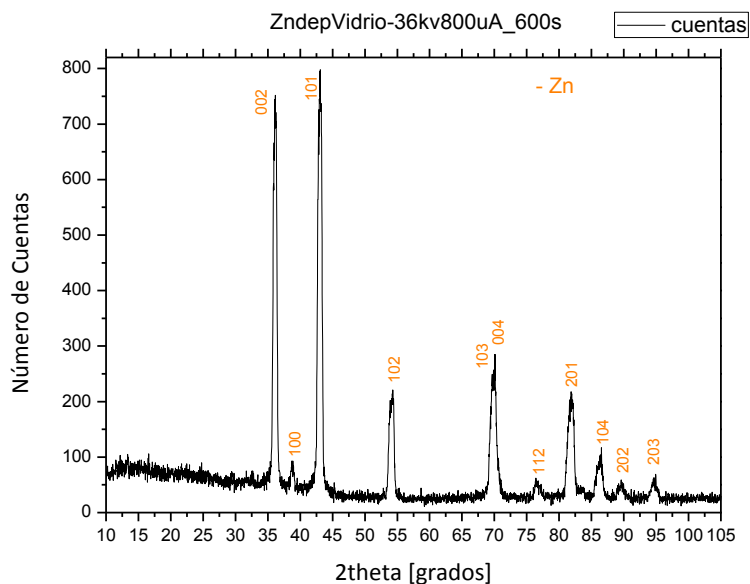


Figura 4.14. Se muestra la difracción de rayos x de la película de Zn sobre vidrio sódico cálcico.

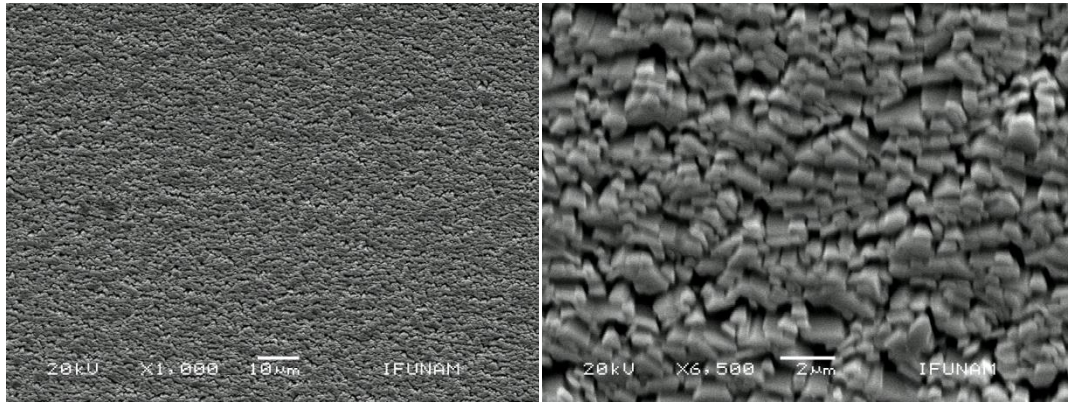


Figura 4.15. Se muestra la imagen de microscopia de barrido de la película de Zn sobre vidrio sódico cálcico.

En las películas de Zn/vidrio gruesas se observó que después de aplicarles un tratamiento térmico a 400°C adquirirían una coloración negra o gris muy oscuro. Esto fue indicativo que de sufrieron un cambio, pero no se observó la coloración blanca típica del ZnO.

En la figura 4.16 se muestra el difractorgrama para una película de Zn calentada una vez a 400°C. Se observan cambios en la posición de los picos con respecto al difractorgrama de la figura 4.13. La composición química resultó ser ZnO de acuerdo a la carta JCPDS #00-079-0205.

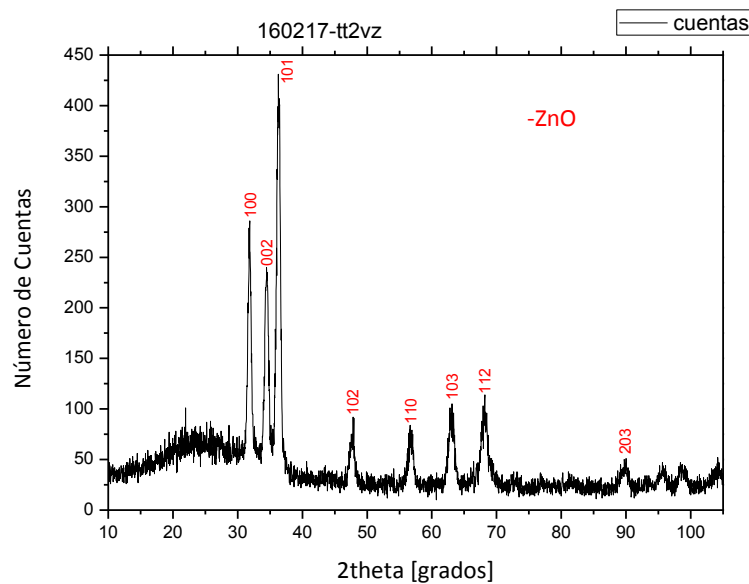


Figura 4.16. Se muestra la difracción de rayos x de la película de Zn sobre vidrio con un tratamiento térmico.

Al efectuar la ionoluminiscencia en aire por medio de protones en las películas de Zn con un solo tratamiento térmico, se observó que la emisión luminiscente inducida resultó ser muy débil y prácticamente solo se observaron las líneas de emisión del gas helio. Esto pudo deberse a que la película era muy delgada en comparación con el alcance de los protones, que la atravesaron sin que diera lugar a mucha interacción con ella.

Posteriormente se realizó la ionoluminiscencia utilizando partículas alfa de 2 MeV en el interior de una cámara al vacío. En la figura 4.17 se muestra un espectro típico de emisión ionoluminiscente para este caso. En este espectro se observan dos bandas claras de emisión, una estrecha alrededor de los 400 nm que corresponde a ZnO y otra mucho más ancha en torno a los 580 nm. Este resultado nos indica que a pesar de la coloración negra de la película, su composición está asociada al óxido de zinc.

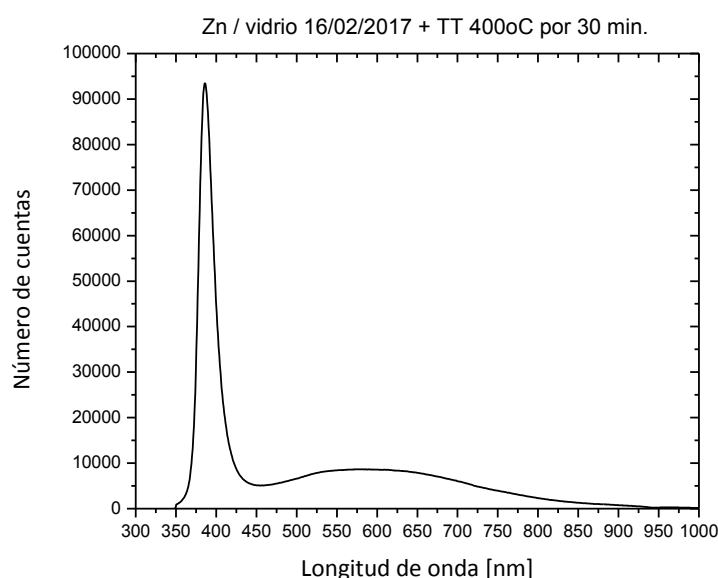


Figura 4.17. Espectro típico de emisión ionoluminiscente para una película de Zn sometida a un solo tratamiento térmico.

En la figura 4.18 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de la película de Zn sometida a un tratamiento térmico. De estas imágenes se observa claramente que se mantiene la uniformidad de la película, pero si se observa que su estructura pasa de prismas a fibras orientadas aleatoriamente.

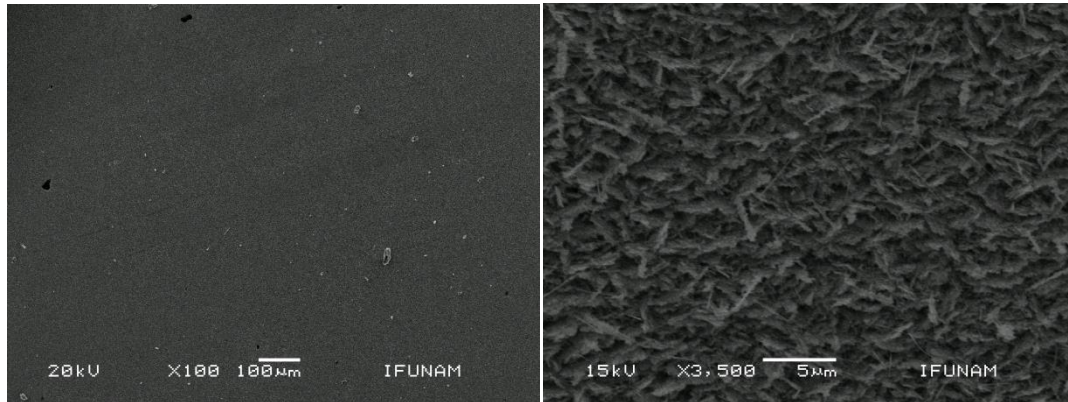


Figura 4.18. Imágenes de microscopía electrónica para una de las películas de Zn evaporadas sobre vidrio y sometida a un tratamiento térmico.

Varias, pero no todas, de las películas de Zn evaporadas sobre vidrio y que fueron sometidas a un segundo tratamiento térmico cambiaron su coloración negruzca a blanca, color indicativo del óxido de zinc. En la figura 4.19 se muestra el difractograma de una película de Zn/vidrio sometida a dos tratamientos térmicos independientes. De esta se encuentra que al igual que en la figura 4.16 la posición de los picos de los planos se mantienen coincidentes con la tarjeta JCPDS #00-079-0205.

En la figura 4.19 se muestra un espectro de ionoluminiscencia para una de las muestras calentadas dos veces en aire. No se observa un cambio en la forma del pico centrado a 400 nm característico del ZnO, pero si las bandas de emisión a partir de los 450 nm presenta un cambio de forma con respecto a la figura 4.16.

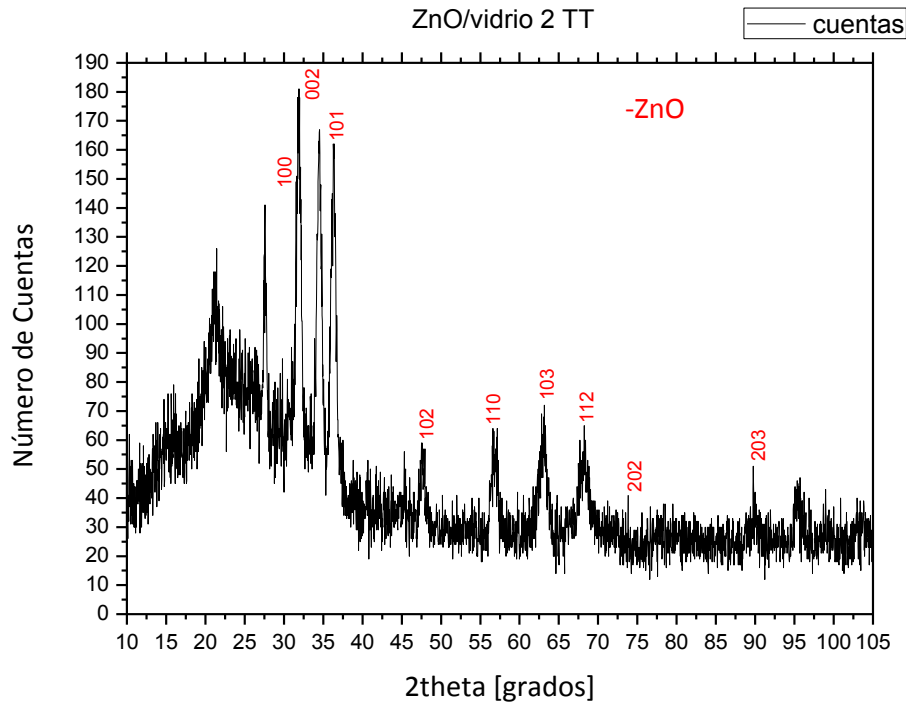


Figura 4.19. Difractograma de la película de Zn sobre el vidrio sódico cálcico después del 2º tratamiento térmico en aire.

En la figura 4.20 se muestran tres imágenes de microscopía electrónica de barrido. En estas se observan cambios en la nitidez de la forma de las estructuras superficiales. La formación de “pelitos” es más clara.

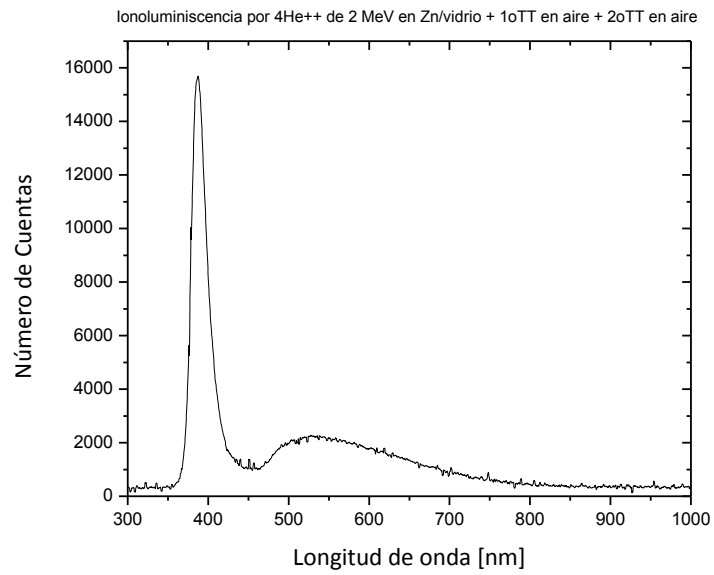


Figura 4.20. Espectro típico de emisión ionoluminiscente para una película de Zn sometida a dos tratamientos térmicos a 400°C.

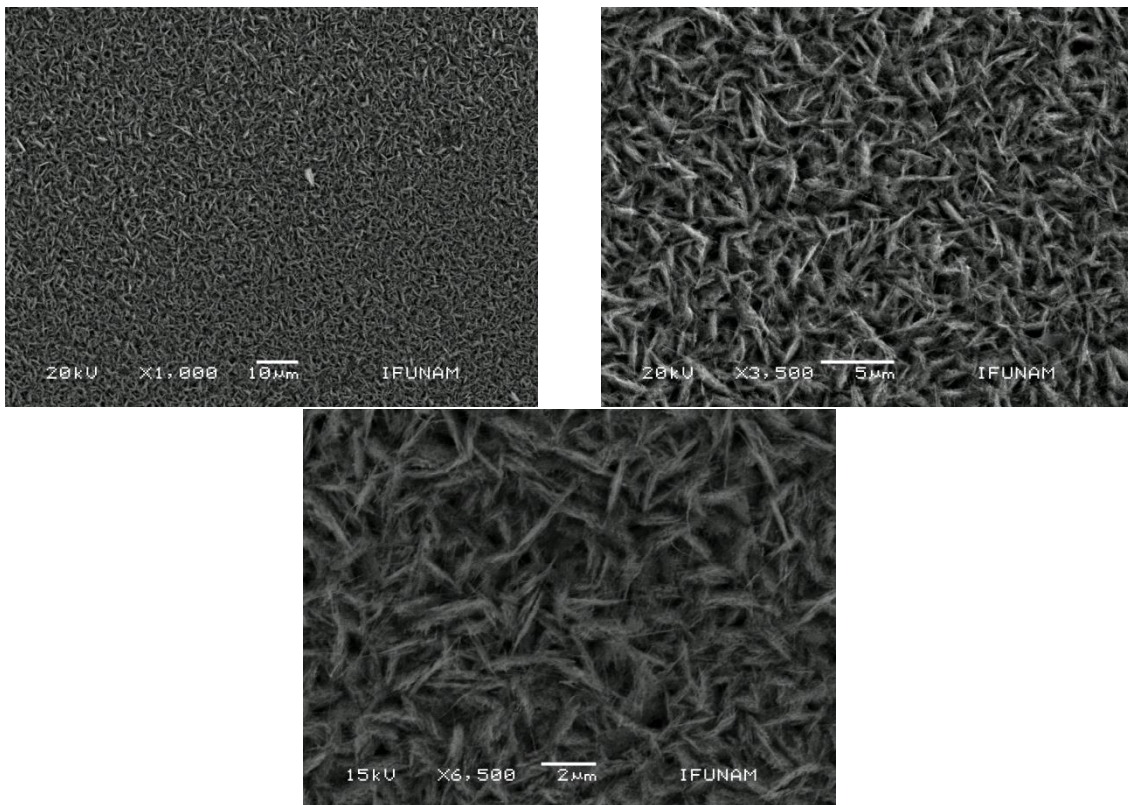


Figura 4.21. Imágenes de microscopía electrónica para una de las películas de Zn evaporadas sobre vidrio y sometida a dos tratamientos térmicos.

4.2.2 Películas de Zn sobre el vidrio con recubrimiento conductor de ITO.

En la figura 4.22 se muestra un espectro de RBS de la película de Zn evaporada sobre el vidrio con ITO. En esta figura la línea continua corresponde a una simulación suponiendo que el recubrimiento de ITO se mantiene intacto y el Zn está depositado directamente sobre ella. Pero como puede verse del espectro este recubrimiento no se mantiene intacto, sino que se difunde entre el vidrio y la película de Zn. Además, en el lado izquierdo de la señal correspondiente a la película de Zn, puede apreciarse que éste se difunde hacia el vidrio y el recubrimiento de ITO. De manera análoga a lo que ocurre con la evaporación de Zn sobre el vidrio, hay una difusión debida a efectos térmicos del filamento empleado.

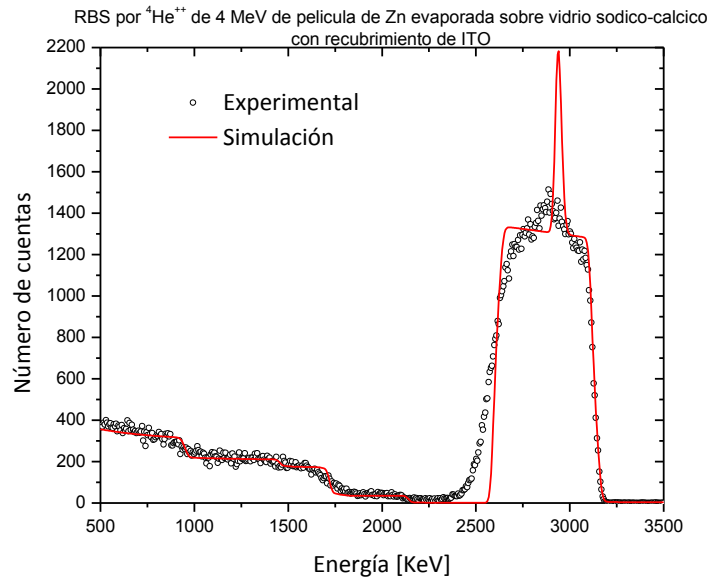


Figura 4.22. Espectro RBS por incidencia de partículas alfa de 4 MeV sobre la película de Zinc evaporado sobre un sustrato de vidrio sódico cálcico con un recubrimiento delgado de ITO.

Además, en las zonas del vidrio con ITO que fueron enmascaradas y donde no se depositó Zn se encontró que la resistencia aumentaba pasaba de 90Ω - 100Ω a triplicarse alrededor de 300Ω . La explicación de este aumento puede deberse a la difusión del In y Sn en el vidrio.

En la figura 4.24 se muestra la ionoluminiscencia de la muestra con protones y no se observa emisión de luz. En principio esto está acorde con un material conductor con el Zn puro.

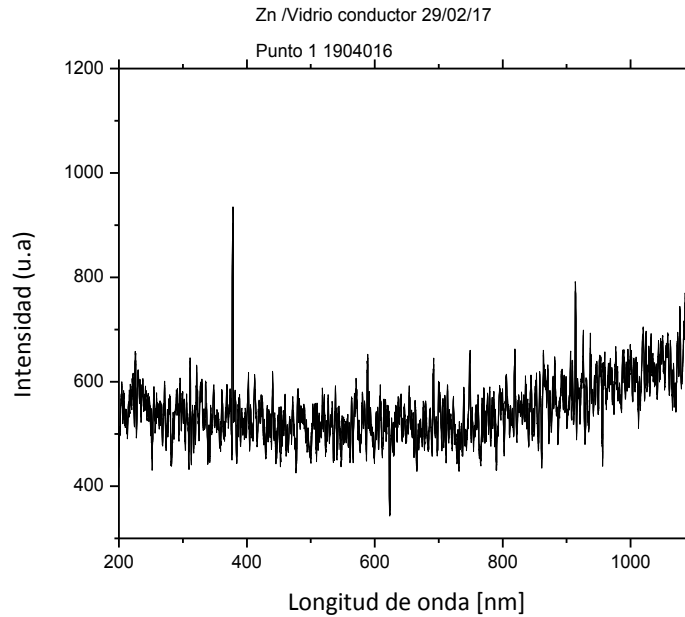


Figura 4.24. Espectro de emisión ionolumincente de una película de Zn sobre el vidrio sódico cálcico con recubrimiento delgado de ITO.

Como en esta muestra se perdió la claridad en la distribución del Zn para poder generar posteriormente su oxidación, no se profundizó más allá en su caracterización.

4.2.3 Películas de ZnO depositadas por Sputtering sobre vidrio recubierto con ITO.

Observados los efectos producidos por la evaporación térmica en los sustratos de vidrio con recubrimiento de ITO se procedió a utilizar su depósito por sputtering. Se escogió esta técnica porque no genera efectos térmicos tan notorios en el recubrimiento de ITO como la evaporación por filamento.

En la figura 4.25 se muestra el espectro típico de RBS a 2 MeV de una película de ZnO depositada sobre el vidrio con ITO por medio de sputtering. En este espectro, la señal correspondiente al recubrimiento de ITO mostró que éste se mantuvo igual que antes del depósito y no se observan efectos de la difusión del Zn e ITO al vidrio.

Los depósitos de ZnO por sputtering fueron mucho más delgados que los obtenidos por evaporación y la caracterización por RBS pudo hacerse con partículas alfa de 2 MeV, en comparación con figura 4.22 que fue a 4 MeV.

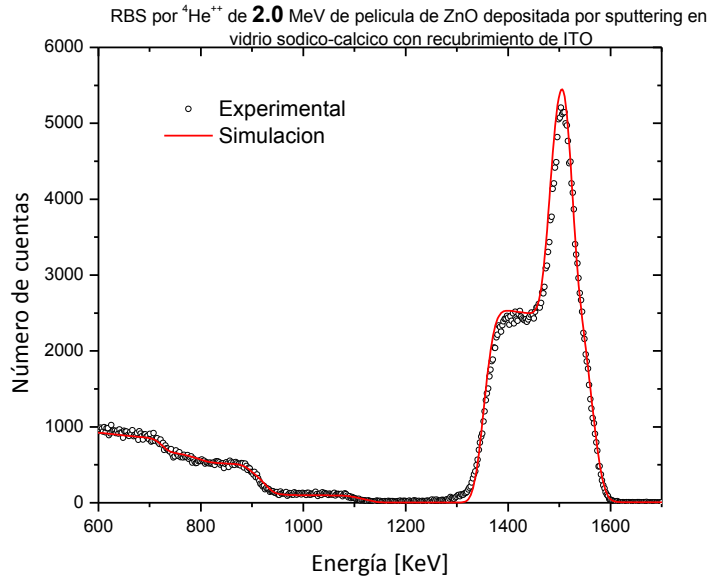


Figura 4.25. Espectro RBS por incidencia de partículas alfa de 2 MeV sobre la película de Zinc evaporado sobre un sustrato de vidrio sódico cálcico con un recubrimiento delgado de ITO.

En la figura 4.26 se muestra el difractograma de una película de Zinc sobre vidrio sódico cálcico con un recubrimiento delgado de ITO. Se observa que la composición química resultó ser: CaSiO_3 de acuerdo a la carta JCPDS #00-084-0655, SiO_2 de acuerdo a la carta JCPDS #00-082-0511, In_2O_3 de acuerdo a la carta JCPDS #00-043-0621, KAlSi_3O_8 de acuerdo a la carta JCPDS #00-076-0918 y ZnO de acuerdo con la carta JCPDS #00-079-0206.

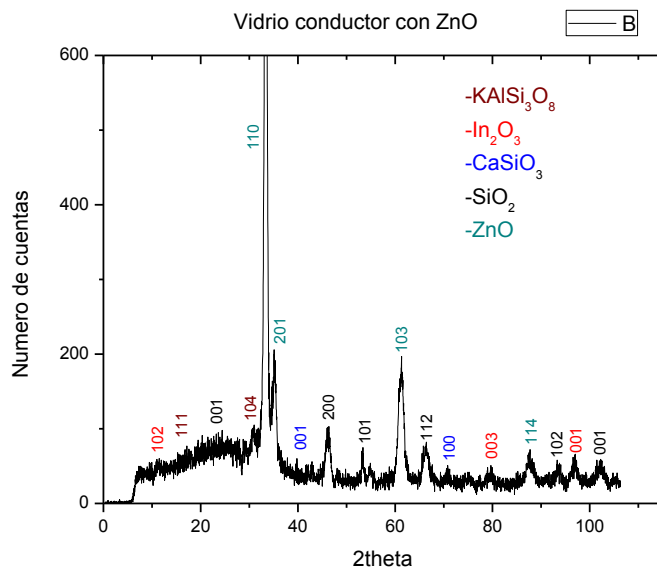


Figura 4.26. Difractograma la película de Zn sobre el vidrio sódico cálcico con recubrimiento delgado de ITO.

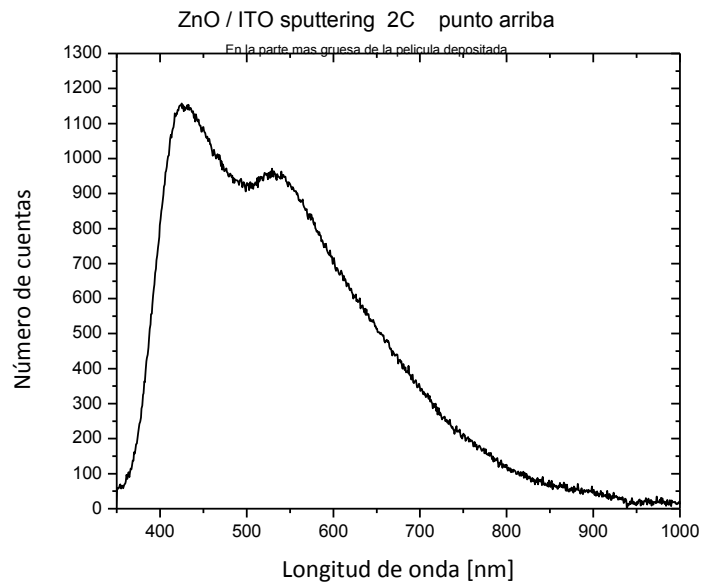


Figura 4.27. Espectro típico de emisión ionoluminiscente para una película de Zn depositada en un vidrio sódico cálcico con un recubrimiento delgado de ITO.

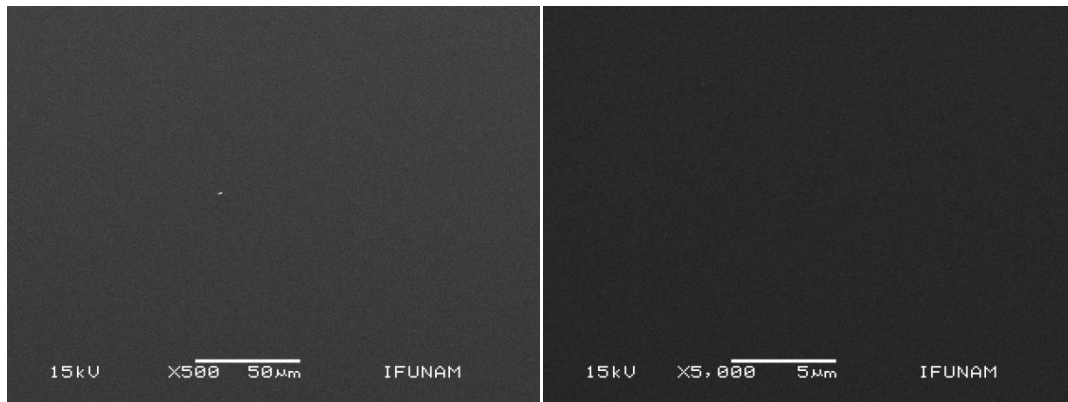


Figura 4.28. Imágenes de microscopía electrónica de barrido para una de las películas de ZnO evaporada sobre vidrio sódico cálcico con recubrimiento delgado de ITO.

4.3 Oxidación térmica de láminas de cobre.

4.3.1 Caracterización de la lámina de cobre.

En la figura 4.29 se aprecia el espectro RBS típico de una lámina de cobre a 2 MeV de energía.

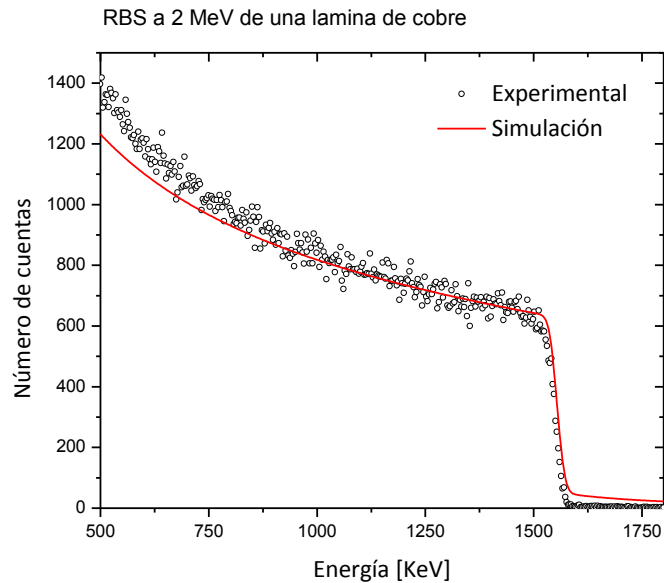


Figura 4.29. Espectro RBS por incidencia de partículas alfa de 2 MeV sobre una lámina de cobre.

En la figura 4.30 se muestra el difractograma de una lámina de cobre. Se observa que la composición química resultó ser Cu de acuerdo a la carta JCPDS #00-085-1326.

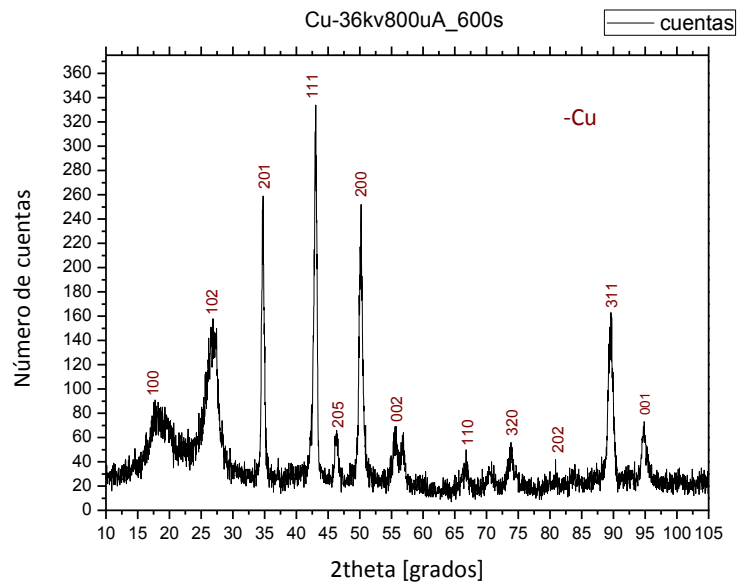


Figura 4.30 Difractograma de la lámina de cobre.

En la figura 4.31 se muestran las imágenes de SEM para las láminas de cobre que fueron empleadas una vez que fueron pulidas. Estas láminas no presentaron ninguna emisión ionoluminisciente.

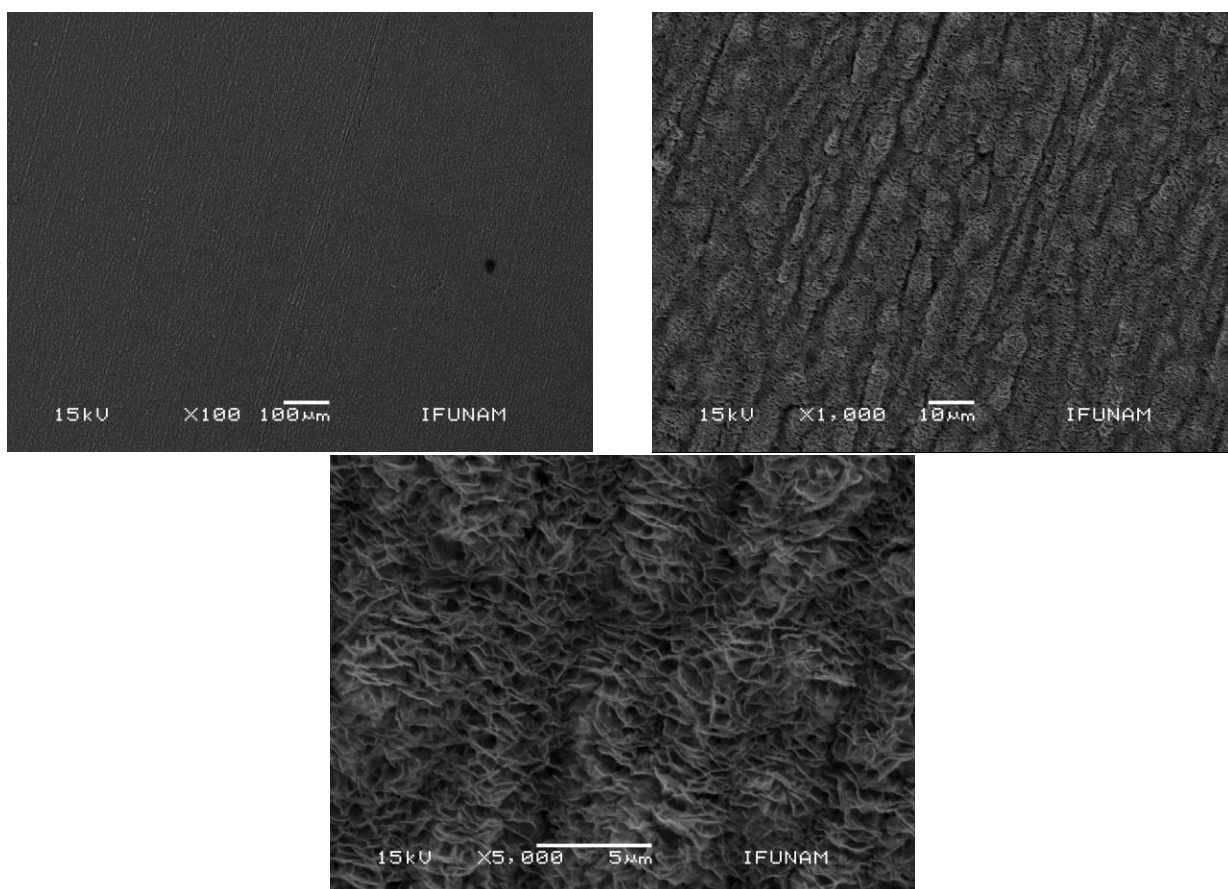


Figura 4.31. Imágenes de microscopía electrónica de barrido para una lámina de cobre.

4.3.2 Caracterización de las láminas de cobre oxidadas térmicamente.

En la figura 4.32 se muestra el espectro de RBS para una muestra de cobre con un tratamiento térmico a 400°C durante 50 minutos comparada con el de la lámina de cobre puro sin calentar. Esta comparación se realiza para poder simular relativamente la cantidad de óxido en la muestra tratada térmicamente. Como una guía comparativa de la oxidación, se muestran varias simulaciones variando el grosor de la capa de CuO. En ella se encuentra que para una profundidad de 0.96 μm la muestra calentada está compuesta únicamente de CuO. Para profundidades mayores comienza a disminuir la cantidad de oxígeno, teniendo una mezcla de CuO y Cu₂O.

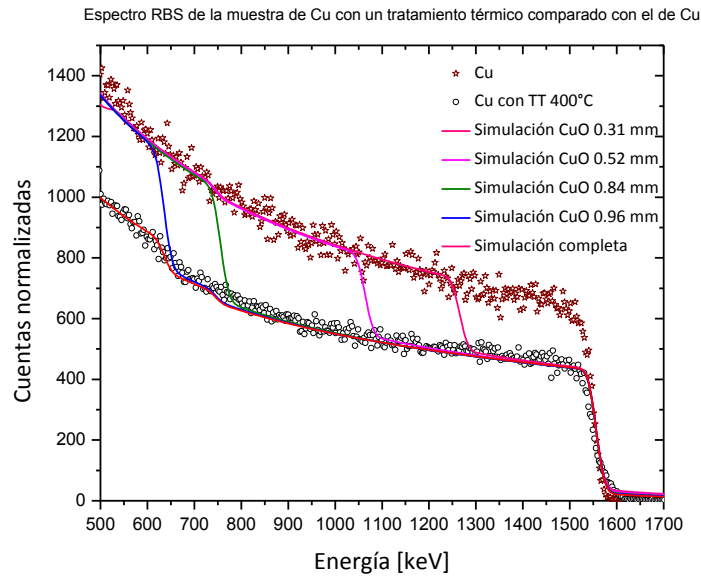


Figura 4.32. Espectro de RBS de una lámina de cobre calentada a 400°C durante 50 minutos comparada con el de la lámina sin calentar para poder determinar la cantidad relativa de oxígeno en la capa oxidada.

En la figura 4.32 se muestra el difractograma de una lámina de cobre calentada a 400°C en aire durante una hora. En el difractograma se observó la presencia de CuO y Cu₂O de acuerdo a las cartas: JCPDS #00-078-2076 y JCPDS #00-072-0629 respectivamente.

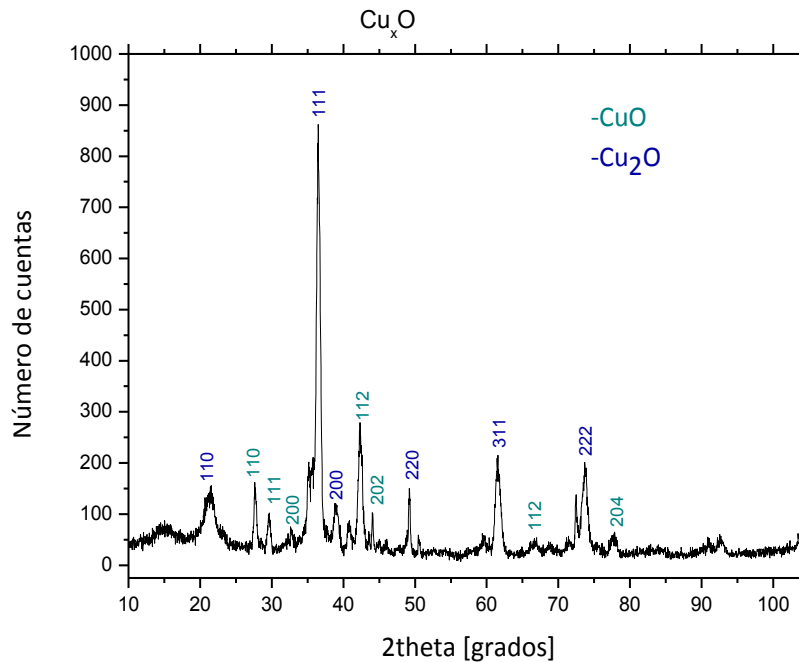


Figura 4.32 Difractograma de una lámina de cobre con un tratamiento térmico.

En la figura 4.33 se muestra el espectro típico de ionoluminiscencia por medio de un haz de partículas alfa de 2 MeV de láminas de cobre sometidas a tratamientos térmicos. En su emisión se notan tres regiones principales: Una entre 500 y 700 nm, otra entre 700 y 950 nm y otra de 950 a 1050 nm.

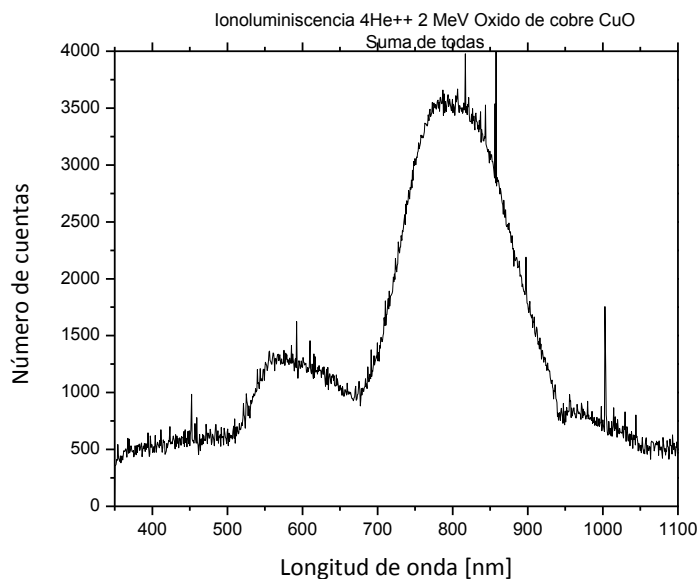


Figura 4.33. Espectro típico de emisión ionolumincente para láminas de cobre sometidas a tratamientos térmicos.

En la figura 4.34 se muestran las imágenes SEM para las láminas de cobre con tratamiento térmico de 400°C durante 2hrs.

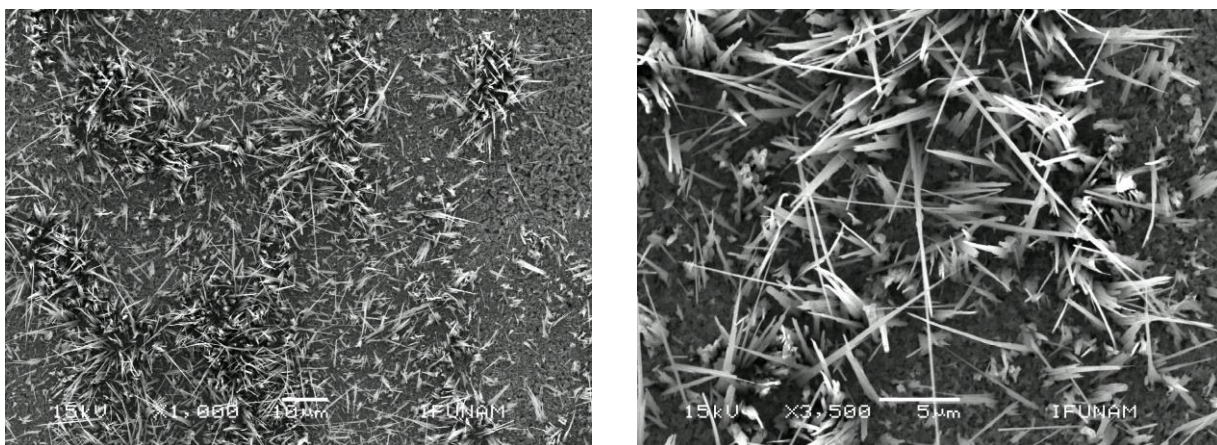


Figura 4.34. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una lámina de cobre con un tratamiento térmico.

4.4 Películas de Zn evaporadas sobre cobre y óxido de cobre.

4.4.1 Caracterización de Zn evaporado sobre cobre.

En la Figura 4.35 Se muestra el espectro RBS de una película de Zn evaporada sobre una lámina de Cu. La línea continua corresponde a una simulación considerando que no se difunde el Zn en Cu. Como puede apreciarse, una fracción del Zn depositado se difunde en sustrato de Cu.

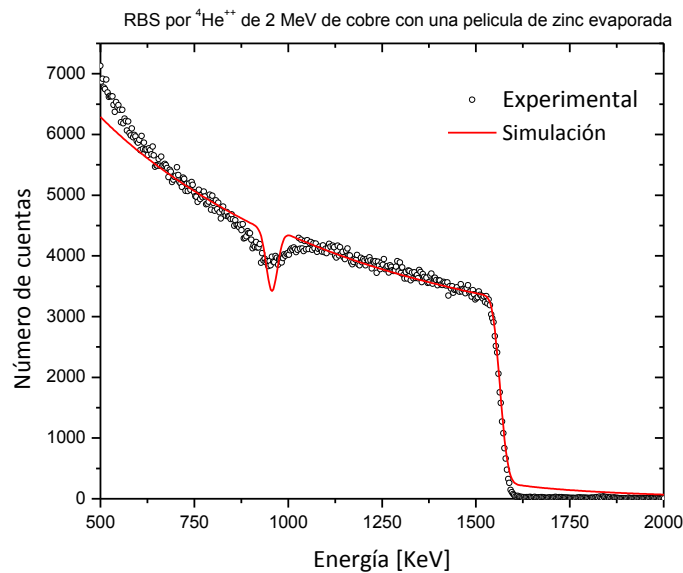


Figura 4.35. Espectro RBS por incidencia de partículas alfa de 2 MeV sobre una película de Zn sobre Cu.

En la figura 4.36 Se muestra el difractograma de la película de Zn evaporada sobre Cu. Se observa que la composición de la muestra es cobre y zinc metálicos de acuerdo a las cartas: JCPDS #00-072-0629 y JCPDS #00-072-0629 respectivamente.

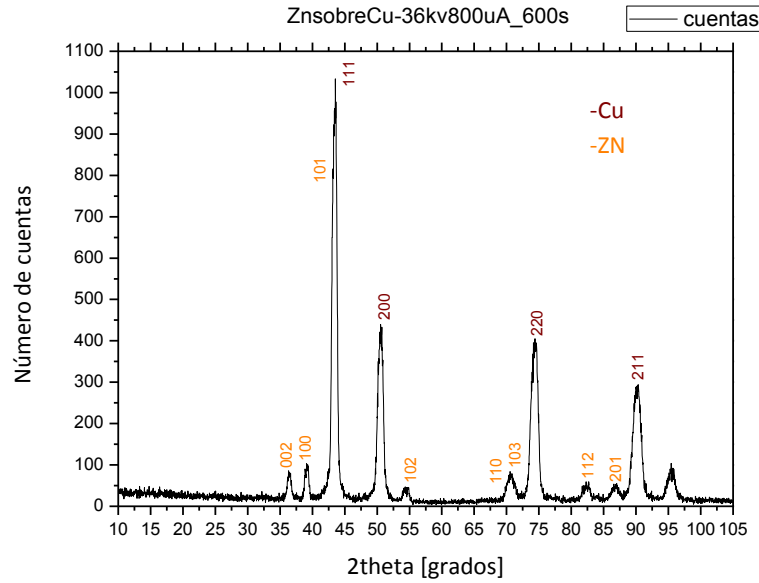


Figura 4.36. Difractograma de una película de Zn sobre Cu.

4.4.2 Películas de Zn sobre Cu y sometida a un tratamiento térmico.

En la figura 4.37 se muestra el espectro RBS típico de las películas de Zn evaporadas sobre Cu y que posteriormente son sometidas a un tratamiento térmico. En este espectro se observa como el Zn se difunde en el cobre, pues se pierde completamente la caída de los elementos.

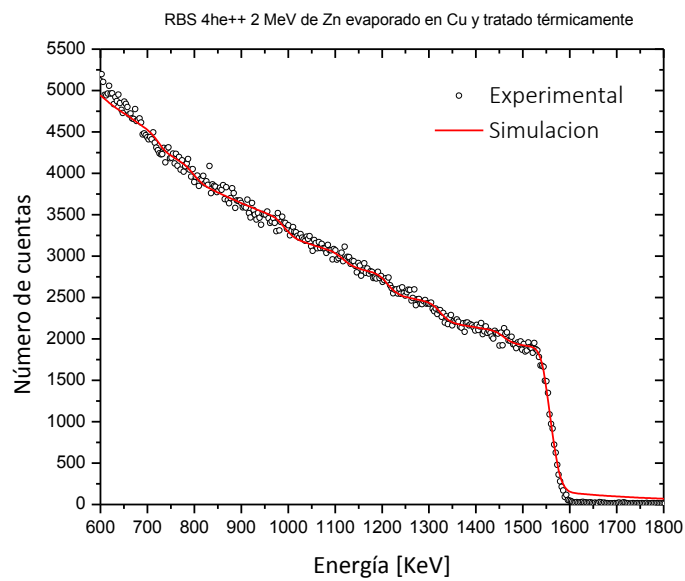


Figura 4.37 Espectro RBS de una película de Zn sobre Cu sometida a un tratamiento térmico.

En la figura 4.38 se muestra el difractograma, en donde se observa la formación de óxidos de zinc, óxidos de cobre, cobre y así como la formación de la aleación (de latón) es de acuerdo a las cartas: JCPDS#00-075-1526, JCPDS #00-074-1021, JCPDS #00-085-1326y JCPDS #00-050-1333

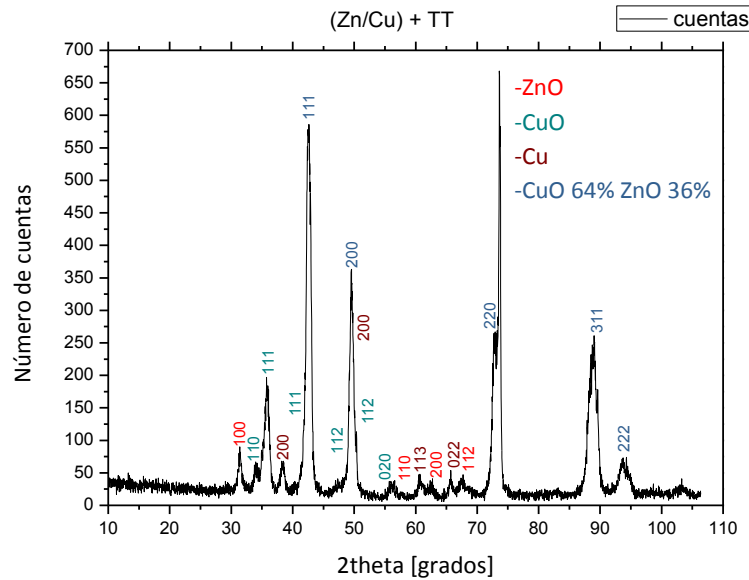


Figura 4.38. Difractograma de una película de zinc sobre cobre, la película fue calentada a una temperatura de 400°C durante 2 hrs.

En la figura 4.39 se muestra la ionoluminiscencia de la muestra. Claramente se observa el pico del ZnO alrededor de los 400 nm junto con una señal muy intensa del 450 al 800 nm, pero sí difiere de la emisión de los óxidos de cobre en la figura 4.33.

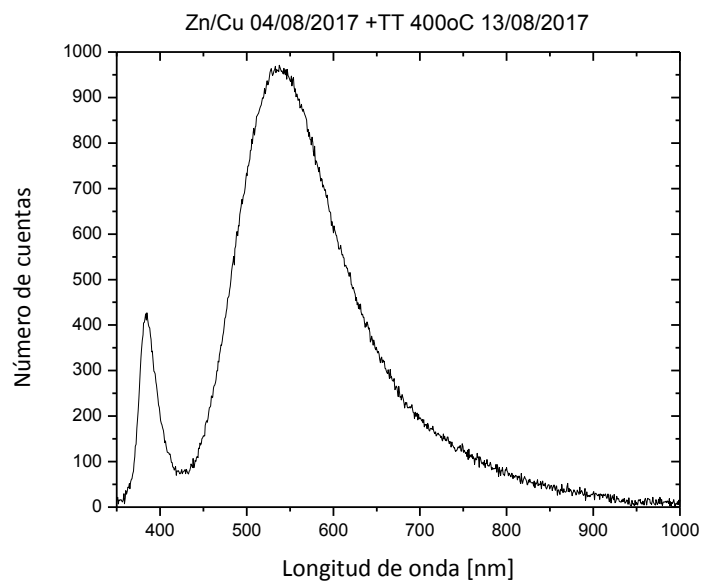


Figura 4.39. Espectro de ionoluminiscencia de una película de Zn sobre Cu con un tratamiento térmico a 400°C durante 2 hrs.

4.4.3 Caracterización de Zn evaporado sobre óxido de cobre.

En la figura 4.40 se muestra el espectro RBS de una película de Zn evaporada sobre óxido de cobre (lámina de Cu sometida a tratamiento térmico, ver sección 4.3.2.) a 2 MeV de energía.

En la figura 4.41 se muestra el difractograma de la película de Zn sobre el cobre oxidado, en donde se observa la formación de cobre, CuO, Cu₂O y Zn de acuerdo a las cartas: JCPDS #00-003-1005, JCPDS #00-001-1117, JCPDS #00-078-2076 y JCPDS #00-087-0713 respectivamente.

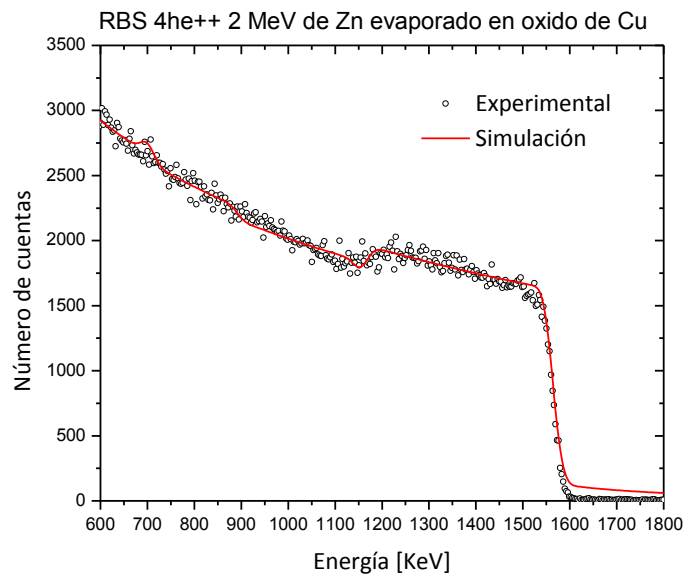


Figura 4.40. Espectro RBS de una película de Zn evaporada sobre óxido de cobre.

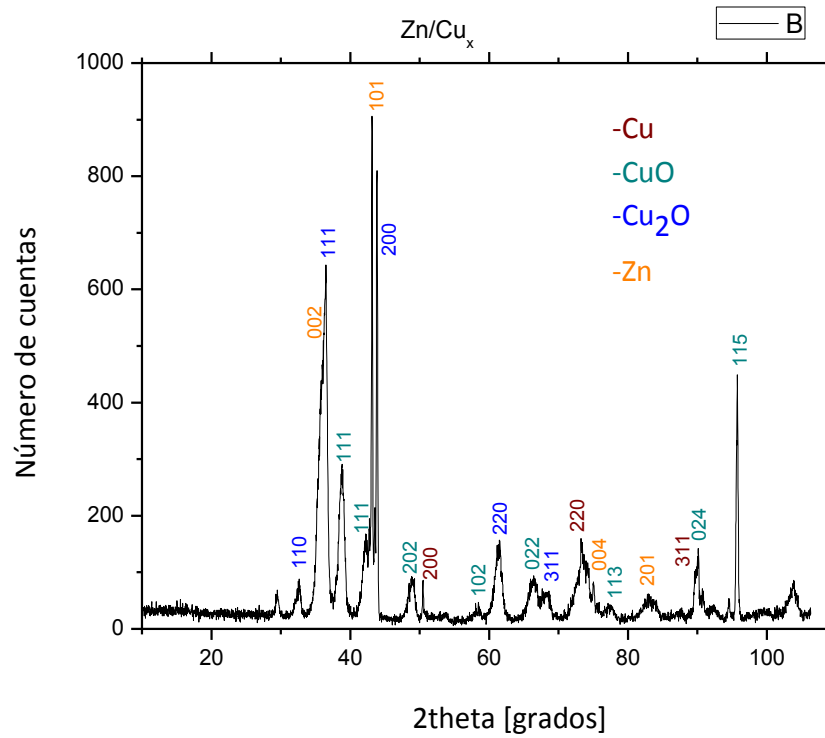


Figura 4.41. Difractograma de una película de zinc sobre cobre calentado a una temperatura de 400°C durante 2 hrs.

4.4.4 Caracterización del Zn evaporado sobre óxido de cobre y sometido a un tratamiento térmico.

En la figura 4.42 se muestra el espectro RBS de la película de Zn sobre óxido de cobre sometida a un tratamiento térmico. Comparando con la figura 4.40 se observa que prácticamente se difunden el Zn y el cobre entre sí pues se pierde la estructura de “escalón”.

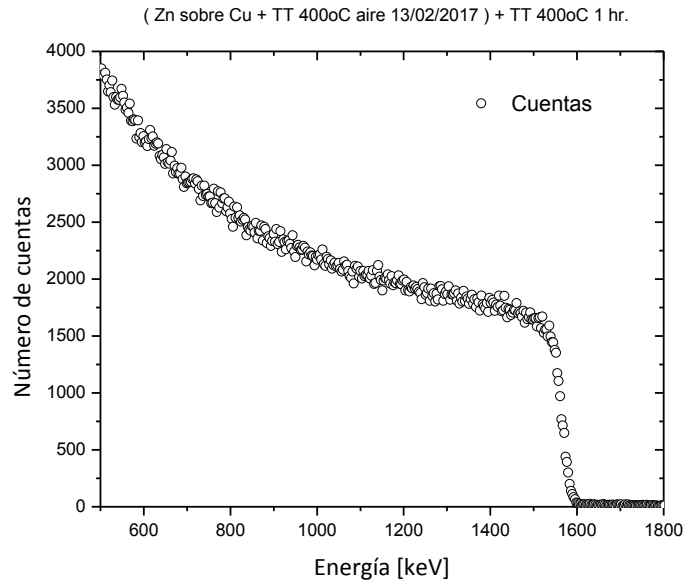


Figura 4.42. Espectro RBS de una película de Zn sobre óxido de cobre con un tratamiento térmico.

En la figura 4.43 Se aprecia el difractograma de una muestra de Zn evaporado sobre CuO con tratamiento térmico. La composición química observada resultó ser ZnO, Cu₂O y Cu₅Zn₃ de acuerdo con las cartas: JCPDS #00-075-0576, JCPDS #00-078-2076 y JCPDS #00-025-1228.

En la figura 4.44 se muestra el espectro de ionoluminiscencia de la película de zinc sobre óxido de cobre calentada a 300°C en aire por una hora. Apenas se observa la emisión del ZnO en 400 nm que es muy débil, consecuencia de que no se ha oxidado completamente el Zn o se ha formado una aleación zinc-cobre.

Sin embargo, en la figura 4.45 se observa el espectro de ionoluminiscencia de la película de Zn sobre CuO con tres tratamientos térmicos a 400°C durante una hora cada uno, en donde se aprecia un pico intenso a los 400 nm que correspondiente al ZnO. Así, al someter las muestras a más de un tratamiento térmico se permite mejorar la oxidación del Zn y así incrementar la emisión del pico de ZnO en comparación del espectro de la figura 4.44.

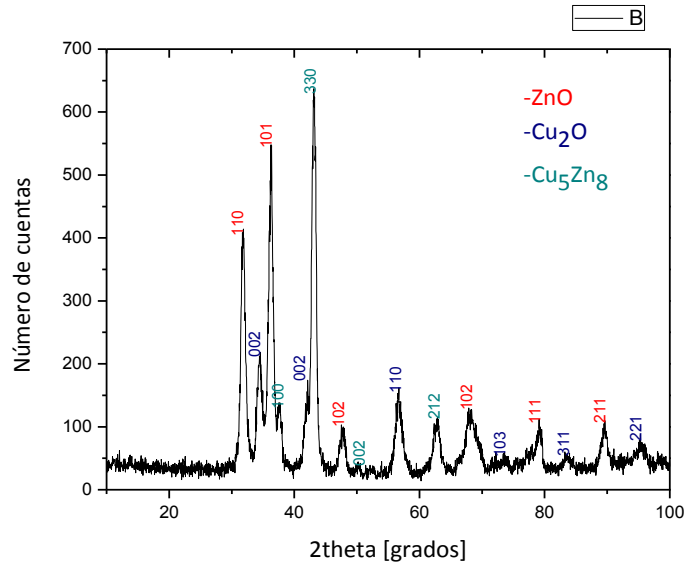


Figura 4.43. Difractograma de una película de Zn sobre CuO con un tratamiento térmico a 300°C durante una hora.

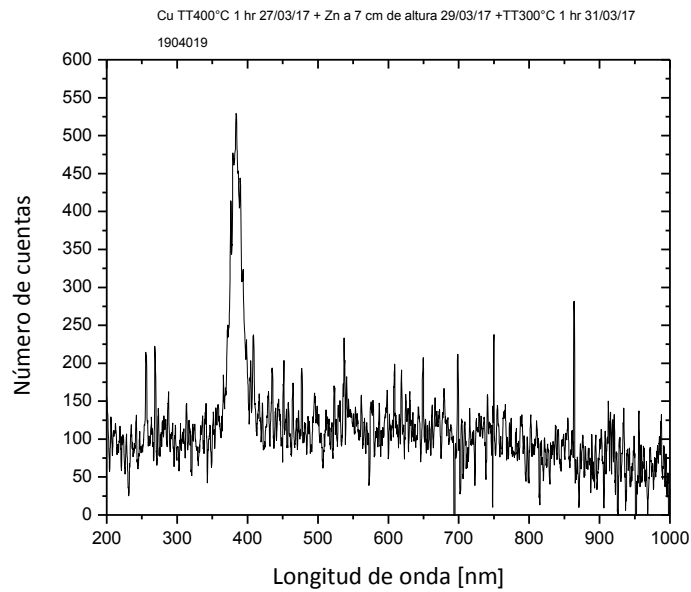


Figura 4.44. Espectro de ionoluminiscencia de una muestra de zinc evaporado sobre CuO con un tratamiento térmico a 300°C durante una hora.

En la figura 4.46 se muestra una de las imágenes SEM para la película de Zn depositada sobre un sustrato de óxido de cobre obtenido por tratamiento térmico a 400°C en aire. Aquí se observan las mismas formas de prismas que en la figura 4.15.

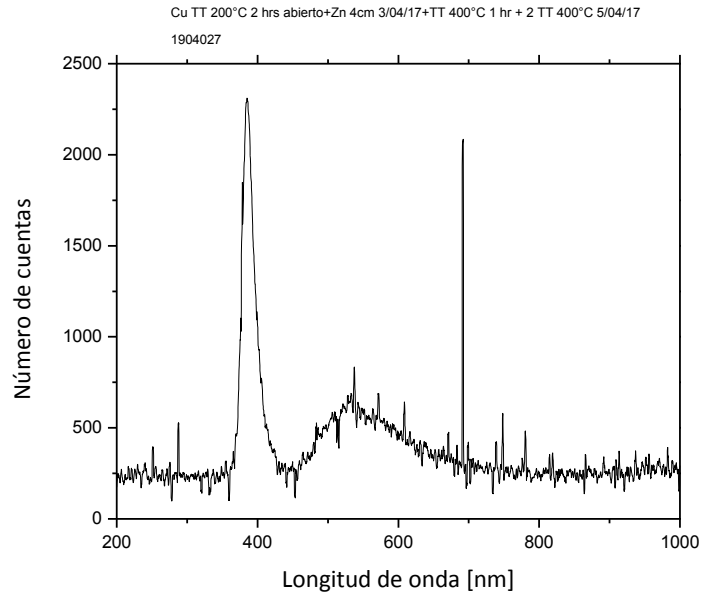
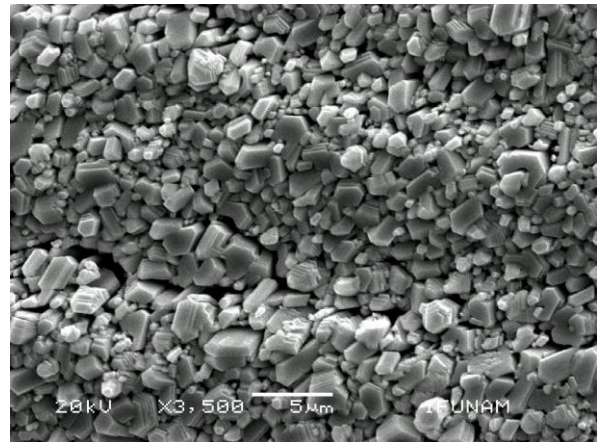
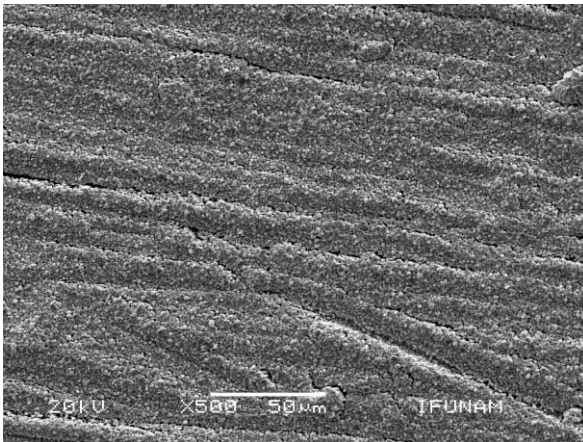


Figura 4.45. Espectro de ionoluminiscencia de una muestra de CuO evaporando sobre su superficie Zn con 3 tratamiento térmicos a 400°C durante 1 hora cada uno.



4.46. Imágenes del SEM correspondientes a una película de Zn depositada sobre óxido de cobre obtenido por el tratamiento térmico de un sustrato de cobre.

4.4.5 Caracterización de Zn evaporado sobre óxido de cobre con ataque químico.

En la figura 4.47 se muestra el espectro RBS de la película de Zn evaporada sobre la lámina de Cu_xO con un ataque químico por HNO_3 con proporción 1:1 durante 5 segundos. En esta figura se muestra la simulación correspondiente a una película de Zn con una frontera bien definida con el Cu_xO . En este caso la simulación no tuvo el propósito de ajustar al espectro pues las posibilidades para hacerlo eran amplias y consecuentemente podrían no ser las reales. Así, comparando con el espectro teórico (simulación), puede decirse que o la superficie del Cu_xO no quedó muy uniforme o que el Zn se está difundiendo en el Cu_xO . Aun así se puede observar una pequeña meseta correspondiente al Zn.

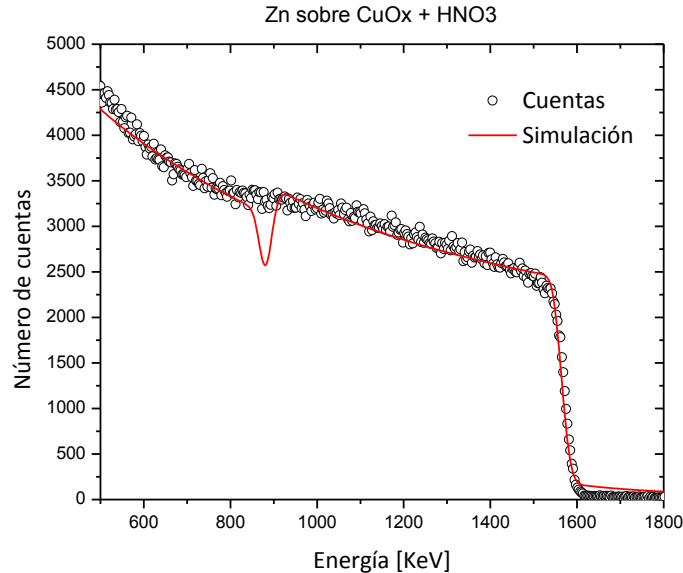


Figura 4.47. Espectro RBS de una película de Zn evaporado sobre un sustrato de cobre oxidado térmicamente y sometido a un ataque químico con HNO_3 durante 5 seg.

En la figura 4.48 Se muestra el espectro RBS de la película de Zn evaporada sobre una muestra de Cu_xO con ataque químico de HNO_3 y posteriormente sometida a un tratamiento térmico a 400°C durante 2 horas. Nuevamente se observa la difusión entre el Cu y el Zn al no presentar una estructura clara.

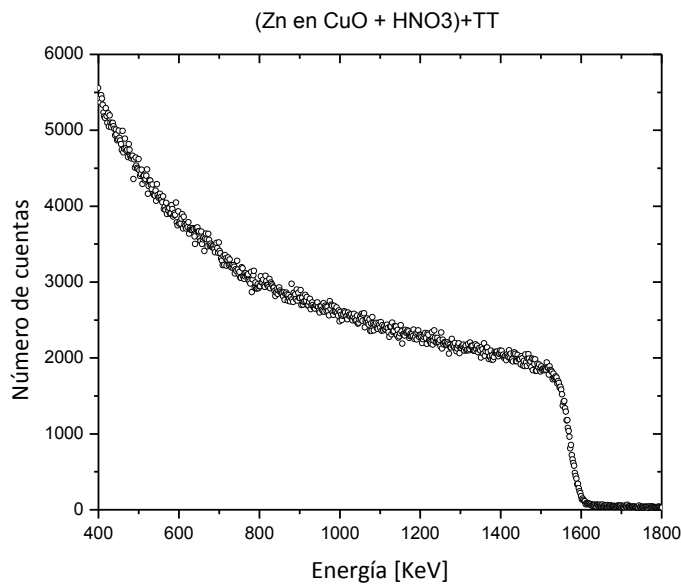


Figura 4.48. El espectro RBS de una de las películas de Zn evaporada sobre una muestra de Cu_xO sometida a un ataque químico y que posteriormente se trató térmicamente a 400°C durante 2 horas.

En la figura 4.49 se muestra el difractograma para una de las películas obtenidas después del tratamiento térmico. En ella se observa la formación de ZnO y CuO. Se observa que la composición de la muestra es CuO , Cu_2O y ZnO de acuerdo a las cartas: JCPDS #00-045-0937, JCPDS #00-075-1531 y JCPDS #00-075-1526 respectivamente.

Sin embargo, para otra muestra, en la figura 4.50 se observa no solo la formación de los óxidos de Zn y Cu, sino también la aleación CuZn_2 .

En la figura 4.51 se muestra el espectro de ionoluminiscencia de una de las muestras con el Zn depositado y sometido a un tratamiento térmico a 400°C durante 2 horas. En este espectro se observa claramente la emisión del pico de ZnO cercano a los 400nm, pero también un incremento en la zona de 450 a 700 nm, cuya intensidad puede atribuírsele a la combinación de las transiciones entre trampas del ZnO y las emisiones del Cu_xO .

En la figura 4.52 se muestran dos imágenes de SEM para estas películas de Zn depositadas sobre óxido de cobre atacado químicamente con HNO_3 y posteriormente sometida a un tratamiento térmico en aire a 400°C durante 2 horas. A diferencia de los casos anteriores en donde se observaba la formación de “nanoclavos” o “nanoagujas” de ZnO (figuras 4.18 y 4.21) ahora se observa la formación de “pétalos”.

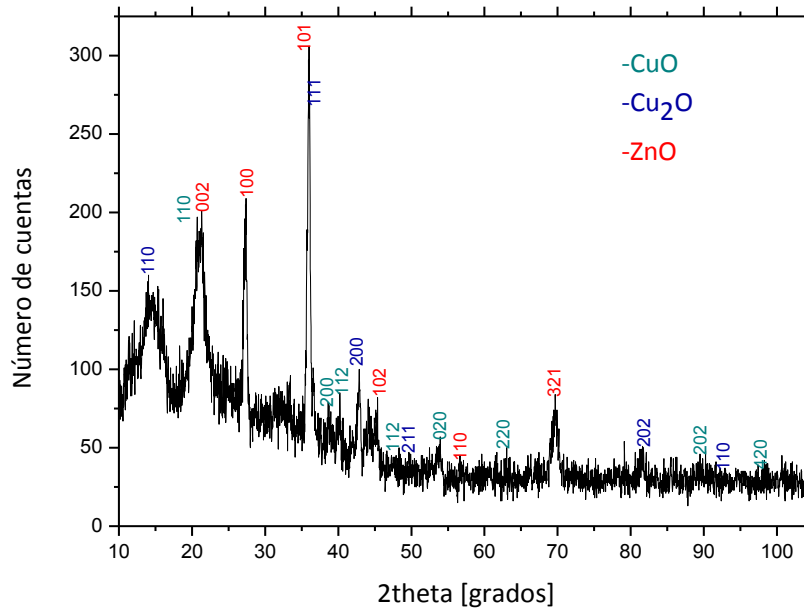


Figura 4.49. Difractograma de una muestra consistente en una película de Zn sometida a un tratamiento térmico depositada sobre un sustrato de óxido de cobre atacado químicamente con NH_3O_3 . Se observa la formación de ZnO y Cu_xO .

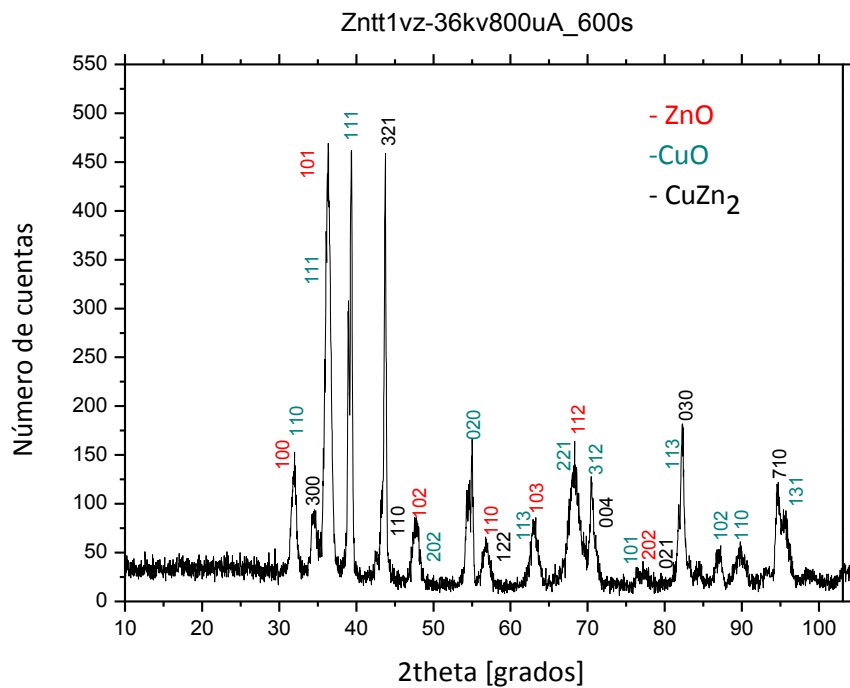


Figura 4.50. Difractograma de una película de zinc sobre cobre previamente calentado a 400°C durante 2 hrs y luego sometida a un tratamiento térmico de 400°C durante dos horas.

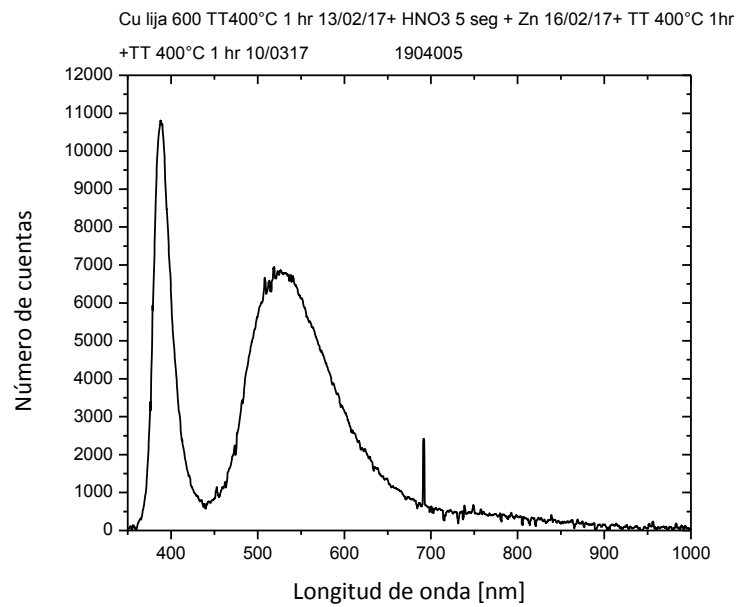


Figura 4.51. Ionoluminiscencia muestra estrella con una señal intensa del ZnO en 400 nm. Este espectro es contrario a lo observado al calentar simultáneamente el Zn/Cu.

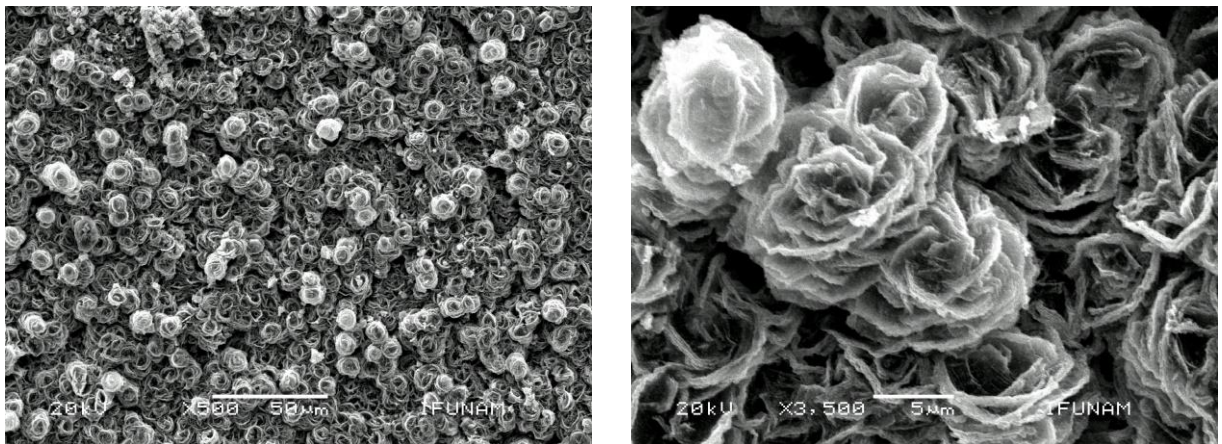


Figura 4.52. Se muestra las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de barrido para la muestra de ZnO/CuO.

CAPÍTULO 5: Conclusiones

Las películas de Zn crecidas por evaporación térmica mostraron ser uniformes y mostraban una estructura microscópica superficial formada por prismas. Con este procedimiento se obtuvieron películas que alcanzaban varios micrómetros de espesor, que al ser oxidadas permiten tener espesores apropiados para celdas solares.

Los tratamientos térmicos a 400°C en aire de las películas de Zn sobre vidrio condujeron a la formación de ZnO. Sin embargo, después de un primer calentamiento la coloración de las películas presentaba una tonalidad negruzca. Luego, una vez aplicado el segundo tratamiento térmico independiente del primero, pero bajo las mismas condiciones, la coloración cambió a la tonalidad blanca característica del ZnO. También, una fracción de la película se difundía en el interior de los sustratos de vidrio alcanzando profundidades de hasta poco más de un micrómetro.

Los difractogramas de rayos X mostraban en ambos casos la misma estructura cristalina para el ZnO descrita por la carta JCPDS #00-079-0205. En ambos casos la microscopía electrónica de barrido mostró la formación en superficie de una estructura fibrosa y en partes se observa como formada por nanohilos. La densidad de fibras fue mayor en las muestras con un segundo tratamiento térmico.

Por los estudios de ionoluminiscencia en ambos conjuntos de muestras se observó siempre la emisión en un pico estrecho alrededor de los 380 nm claramente identificado con el ZnO y como producto de una transición entre las bandas de conducción y valencia. En tanto que para emisión ancha entre 450 nm y 750 nm sí fue diferente y mucho más intensa en las muestras con el segundo tratamiento térmico. Esta banda de emisión aparece por transiciones debidas a defectos en la estructura atómica e impurezas en el ZnO, por lo que de aquí se desprende que la coloración pueda estar relacionada con estas propiedades.

De acuerdo a lo anterior, queda a investigar el porqué de este efecto en la coloración del ZnO debido a los tratamientos térmicos bajo las mismas condiciones pero independientes entre sí.

De esta manera se encuentra que la formación de las películas de ZnO sobre vidrio por la evaporación térmica de Zn y su posterior oxidación por tratamientos térmicos en aire mostró ser posible. Además resultó ser un proceso sencillo y económico.

Sin embargo el problema detectado fue que al querer utilizarlo en los vidrios con recubrimientos conductores de ITO la calidad de éstos y su resistencia se ven afectados de manera negativa. En estos casos los principales responsables son los mismos efectos térmicos, pues se promueve la difusión del In y Sn en el vidrio. Incluso, estos efectos fueron observados desde el momento

mismo de la evaporación térmica en la que la radiación térmica debida al filamento incandescente incrementaba la temperatura en los sustratos de vidrio con recubrimiento de ITO.

Este último sería un inconveniente para la creación de películas de ZnO a partir de tratamientos térmicos de zinc metálico. Por este motivo, si se quisieran utilizar procesos térmicos para oxidar el Zn, se deberán explorar nuevas alternativas a menor temperatura pero bajo condiciones de presión y una atmósfera oxidante diferente a la del aire ambiente.

El estudio de las películas de ZnO obtenidas por medio de sputtering se realizó como una comparación con los resultados anteriores. Aquí esta técnica nos permitió depositarlo tanto en vidrio como en vidrio con recubrimiento de ITO. En este caso, desde el depósito mismo no se observaron efectos de difusión térmica del ITO y cambios sustanciales en su resistencia, por lo que este proceso sigue siendo conveniente. Sin embargo, con el sistema utilizado las películas obtenidas resultaron ser muy delgadas y aún bajo un depósito lento, a partir de un cierto grosor las películas, se fracturaban y comenzaban a desprenderse en pedacitos.

Los depósitos de Zn sobre láminas de cobre puro por medio de evaporación térmica también resultaron ser muy uniformes y con una interface bien definida entre ambos. Al someter este sistema a tratamientos térmicos por medio de la difracción de rayos X se observó la formación de óxidos de los dos metales. Sin embargo, la tonalidad obtenida era más café claro diferente a la del óxido de zinc, por lo que era de esperar que, aunque en una pequeña fracción, el Cu y Zn reaccionasen formando una aleación CuZn (latón), por lo que no fuera posible conseguir formar una interface entre los dos óxidos exclusivamente. Esto es el mayor impedimento a menos que se busquen mecanismos, para oxidar ambos materiales a bajas temperaturas en otro tipo de atmósferas oxidantes y que a su vez eviten la reacción del Zn con el Cu.

Aun así, en este caso (las muestras de Zn/Cu con tratamiento térmico), por medio de ionoluminiscencia se observó la emisión del pico cercano a los 400 nm correspondiente al ZnO. Así también una banda de emisión de 500 nm a 800 nm mucho más intensa y que está asociada principalmente a la formación de óxidos de cobre.

Los tratamientos térmicos a 400°C en aire de láminas de cobre mostraron la formación superficial de una capa CuO hasta una profundidad de casi un micrómetro y posteriormente Cu₂O más en su interior. Estos dos óxidos fueron corroborados por XRD.

En cuanto a la capa superficial de óxido, en algunos casos, se presentaban zonas donde el CuO era muy quebradizo y se desprendía de la lámina. Estas zonas aumentaban a medida que se incrementaba el tiempo de calentamiento. Esto se presenta como un inconveniente para la obtención de superficies lo más uniformes posibles para poder construir las juntas semiconductoras.

Las muestras sometidas a ataques químicos con ácido nítrico permitieron eliminar gran parte del CuO superficial.

A partir de la microscopía SEM, en las superficies de las placas de cobre después del tratamiento térmico se observó la formación de nanoalambres y nanoespinas de CuO en la superficie de las muestras. Esta estructura es la responsable de tener superficies quebradizas y fáciles de despegar de la superficie.

Los espectros de ionoluminiscencia mostraban un pico de emisión entre bandas centrada en 580 nm debida a la emisión del CuO y Cu₂O. Luego una banda mucho más intensa entre los 700 y 950 nm debida a transiciones debidas a estructura e impurezas. En este caso, estas transiciones fueron mucho mayores que el caso de las películas de ZnO. Lo anterior nos indica que las zonas de óxido obtenidas presentaban una gran cantidad de defectos.

Al depositar Zn por evaporación térmica sobre las láminas con óxidos de cobre también se obtuvieron recubrimientos muy uniformes como en todos los casos anteriores.

Al someter estas muestras a tratamientos térmicos por medio de XRD fue posible determinar la formación de ZnO, pero aquí también fue posible observar la formación de aleaciones CuZn. De este último hecho también se tiene que no fue posible obtener una interface bien definida entre los dos óxidos.

Pero al utilizar una lámina de cobre oxidada térmicamente y posteriormente sometida a un tratamiento en ácido nítrico por 10 segundos, para luego depositarle una película de Zn y someterla a un tratamiento térmico, se consiguió solamente la formación de óxidos de cobre y zinc. Sin embargo, la interface entre los dos óxidos no fue muy bien definida. Aun así, se muestra que por este camino es posible la oxidación de ambos metales y nuevos estudios podrían conducir a condiciones apropiadas para poder formar una junta fotovoltaica.