

03074

PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS QUÍMICAMENTE. 3
20j

por

Fis. Miguel Robles Pérez

Presentada ante el Posgrado en Energía Solar de la UACPyP-CCH-UNAM para obtener el grado de

Maestro en Energía Solar (Fotovoltaica)

en la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Junio 1995

Firma del Autor
Posgrado en Energía Solar de la UACPyP-CCH-UNAM
13 Junio 1995

Revisada por
Dra. Julia Tagtiena Parga
Responsable del Grupo de Física Teórica del LES-IIM-UNAM.
Director de Tesis

Revisada por
Dr. Jesús Antonio del Río Portilla
Investigador del Grupo de Física Teórica del LES-IIM-UNAM.
Director de Tesis

Revisada por

1995



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS QUÍMICAMENTE.

por

Fis. Miguel Robles Pérez

Presentada ante la Posgrado en Energía Solar de la UACPyP-CCH-UNAM
para obtener el grado de Maestro en Energía Solar

Resumen

La producción de películas delgadas semiconductoras por técnicas químicas es de interés para la fabricación de celdas solares de bajo costo. Para optimizar este propósito se requiere conocer entre otros parámetros físicos, la conductividad eléctrica de la película. Por otro lado, debido a la estructura inhomogénea de estos depósitos la modelación directa de sus propiedades físicas es una tarea difícil. En este trabajo se ilustra como un modelaje, en la aproximación de campo medio, puede aplicarse al estudio de la conductividad eléctrica de las películas delgadas depositadas por técnicas químicas. En particular, se estudian depósitos de ZnO obtenidos mediante *adsorción iónica* y *rocto pirolítico*. La comparación experimental es buena y arroja luz sobre una posible optimización de dichos depósitos.

Director de Tesis: Dra. Julia Tagüeña Parga
Responsable del Grupo de Física Teórica del LES-IIM-UNAM.

Director de Tesis: Dr. Jesús Antonio del Río Portilla
Investigador del Grupo de Física Teórica del LES-IIM-UNAM.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN 4.

CAPÍTULO 1

EL DEPÓSITO QUÍMICO DE PELÍCULAS DELGADAS EN LA ENERGÍA SOLAR.

1.1 HACIA UNA CELDA SOLAR DE BAJO COSTO, 7.

1.2 DIFERENTES MANERAS DE PRODUCIR PELÍCULAS DELGADAS, 9.

1.3 FORMAS Y PROPIEDADES DE DIFERENTES MATERIALES DEPOSITADOS POR TÉCNICAS QUÍMICAS, 11.

1.4 MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD, 17.

CAPÍTULO 2

MODELOS BIDIMENSIONALES PARA PELÍCULAS DELGADAS.

2.1 ECUACIONES DE DISEÑO, 20.

2.2 UNA INCLUSIÓN ELÍPTICA EN UN MEDIO CONTÍNUO, 22.

2.3 RED PERIÓDICA DE CILINDROS ELÍPTICOS, 29.

2.4 INCLUSIONES IDÉNTICAS DISTRIBUIDAS AL AZAR, 40.

2.5 EXTENSIONES PARA ALTA CONCENTRACIÓN DE INCLUSIONES, 48.

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS MODELOS BIDIMENSIONALES.

3.1 PROPIEDADES GENERALES DE LA CONDUCTIVIDAD EFECTIVA, 52.

3.2 PROPIEDADES DE LAS ECUACIONES DE DISEÑO, 54.

3.3 APLICACIONES A PELÍCULAS DELGADAS, 58.

CONCLUSIONES 70.

REFERENCIAS 74.

INTRODUCCIÓN.

Actualmente una de las áreas de investigación más importante en el ámbito del aprovechamiento de la energía solar es la producción y caracterización de materiales semiconductores en película delgada. La razón es simple, estas películas se utilizan en las celdas solares, por lo que se requiere que las corrientes generadas puedan colectarse eficientemente y a la vez que cubran áreas suficientemente grandes para captar la luz solar.

A la fecha se han desarrollado gran cantidad de procesos para el depósito de películas delgadas. Muchos de los cuales se basan en reacciones químicas. Algunas de estas reacciones como la conocida por depósito de vapor químico, utilizan compuestos de alta peligrosidad y requieren tecnologías frecuentemente caras. Sin embargo, existen procesos que se realizan mediante una reacción química en solución acuosa, en este caso los compuestos que se utilizan requieren de medidas de seguridad más convencionales.

Las técnicas de depósito químico en solución permiten la obtención de diferentes compuestos semiconductores, para su posterior aplicación directa en dispositivos optoelectrónicos. Estas reacciones son tan sencillas que pueden realizarse en ambientes poco controlados. El problema que presentan es que la película no tiene una estructura mono cristalina, siempre hay presencia tanto de algunas impurezas como de una gran cantidad de imperfecciones. Las películas usualmente son policristalinas y no necesariamente homogéneas. Esto no es una limitación a su aplicación, de hecho el tener estructuras tan complejas les proporciona propiedades en ocasiones sorprendentes y de posible aplicación, tal es el caso de las películas de CdS depositadas por baño químico, las cuales presentan incrementos en la conductividad de hasta ocho ordenes de magnitud cuando se exponen a la luz visible, respecto a la conductividad medida en oscuridad (Nair et al. 1988).

Un modelo teórico para las propiedades de transporte de un material como los mencionados, no necesariamente debe ser cuántico. Podemos situarnos en una escala intermedia entre las dimensiones microscópicas y las longitudes características del proceso de medición, escala que

denominaremos mesoscópica. A escala mesoscópica una película puede pensarse como un sistema inhomogéneo de varios componentes. Cada uno de ellos a su vez puede tomarse como otro sistema homogéneo cuyas propiedades contienen la información de la microestructura. Esta idea permite realizar modelos clásicos del material que relacionan propiedades macroscópicas de los componentes, la geometría y los parámetros de la sustancia depositada con la respuesta efectiva del material. Su utilidad es clara para tomar en cuenta el efecto de poros, grietas, inclusiones de otros materiales y defectos que usualmente se presentan en los depósitos químicos.

Para caracterizar un material para su uso en un dispositivo optoelectrónico, es necesario el conocimiento de su conductividad eléctrica, en ella se encuentra contenida la información de la respuesta del material a un campo eléctrico externo. Dependiendo del valor de la conductividad un material puede ser usado de diferentes maneras. La necesidad de conocer esta propiedad es tan grande como la dificultad para modelarla. Pero si usamos un modelo mesoscópico, podremos establecer una relación entre la conductividad efectiva del material, las conductividades de los componentes, la geometría de la microestructura y los parámetros de los depósitos. Una ecuación de esta naturaleza aporta más elementos al estudio de estos materiales y probablemente sea un paso importante para la construcción de una ecuación que permita diseñarlos.

En este trabajo realizamos un estudio teórico de la conductividad de las películas delgadas depositadas por reacciones químicas en solución acuosa, con el objeto de proporcionar ecuaciones que permitan analizar los efectos de la geometría a una escala mesoscópica. Utilizamos información experimental tanto para construir el modelo como para analizar sus resultados. Por este motivo, en el capítulo uno presentamos, con ayuda de ejemplos, las características morfológicas y los valores de conductividad de algunos materiales obtenidos por diferentes procesos de depósito, con la idea de buscar un modelo idealizado que permita estudiarlos y reproducirlos. Las películas delgadas depositadas químicamente por lo general son policristalinas y presentan un crecimiento sobre un eje principal, de tal forma que usualmente se les asocian modelos con simetría cilíndrica. En el capítulo dos describimos un modelo de las películas delgadas considerando como un sistema con inclusiones en forma de columna con base elíptica. Este modelo presenta dos ventajas, primero que la simetría cilíndrica permite reducir el sistema a uno bidimensional y segundo, la forma elíptica tiene mucha versatilidad pues su forma puede ir desde un círculo a una línea. El sistema propuesto fue resuelto tomando básicamente dos con-

sideraciones: inclusiones elípticas idénticas con orientación fija distribuidas en una red periódica y la segunda en un arreglo aleatorio con orientaciones al azar. El modelo propuesto se puede resolver en diferentes aproximaciones en función de la concentración de inclusiones. Lo más sencillo es suponer que la concentración es muy baja, sin embargo fué posible obtener expresiones analíticas para considerar concentraciones cercanas a la de percolación, tomando en cuenta los efectos de traslape entre inclusiones. En el capítulo tres analizamos, comparando las diferentes aproximaciones, el intervalo de aplicación de las relaciones obtenidas. En este mismo capítulo aplicamos las fórmulas para reproducir la conductividad efectiva de los materiales presentados en el capítulo uno, con la idea de evaluar las posibilidades y limitaciones del modelo para reproducir resultados experimentales. Finalmente presentamos las conclusiones del trabajo y las perspectivas de desarrollo futuro.

CAPÍTULO 1

EL DEPÓSITO QUÍMICO DE PELÍCULAS DELGADAS EN LA ENERGÍA SOLAR.

1.1 HACIA UNA CELDA SOLAR DE BAJO COSTO

Toda persona con conocimiento de dispositivos semiconductores sabe que la mayoría de éstos son fabricados con base en silicio y las celdas fotovoltaicas no son la excepción. Tampoco es nada nuevo decir que son las celdas de silicio cristalino las que han presentado mayor eficiencia en la conversión fotovoltaica y tiempo de vida útil más largo. Sin embargo, mientras que para otras aplicaciones los dispositivos de silicio se han reducido de tamaño y precio, esto no ha sucedido en las celdas fotovoltaicas, pues requieren grandes dimensiones y pureza para su óptimo desempeño. Su alto precio es uno de los principales obstáculos para su uso generalizado. Una forma de superar esta problemática es desarrollar alta tecnología para la producción de celdas con mayor eficiencia. Otra línea más modesta, pero aparentemente más adecuada para los países en vías de desarrollo, es la de buscar técnicas de fabricación de bajo costo aunque se sacrifique la eficiencia, pero persiguiendo un balance favorable entre eficiencia y costo técnico.

Producir una celda solar de alta eficiencia con base en silicio cristalino implica un alto costo en la producción del material. Construir un cristal perfecto (o casi perfecto) requiere de tec-

nología cara y de procesos que usualmente consumen mucha energía. Otro proceso costoso es el de la formación de la unión P-N, la cual en estas celdas se realiza por medio de una difusión térmica controlada de impurezas dentro de la red cristalina del silicio. Prescindir de materiales cristalinos y usar heterouniones (uniones entre materiales distintos) constituyen líneas de investigación para mejorar y bajar los costos de producción de las celdas. Alejarse de la cristalinidad permite la utilización de técnicas de producción más sencillas, pero las propiedades de los materiales policristalinos o amorfos dependen fuertemente de la geometría de las imperfecciones. Entonces, mientras que las celdas mono cristalinas sólo tienen defectos de sustitución de átomos en la red por impurezas donadoras o aceptoras y dislocaciones, los materiales no monocristalinos tienen además fronteras entre los cristales, inhomogeneidades y otros defectos, lo cual modifica sus propiedades y complica su descripción de manera considerable.

Recientemente se ha dado impulso al desarrollo de procesos de depósito de materiales compuestos, en particular los conocidos como calcogenuros (compuestos que contienen elementos de grupo VI). Estos materiales tienen la característica de que pueden depositarse en película delgada mediante reacciones químicas muy sencillas, además presentan propiedades ópticas y eléctricas que los hacen ser buenos candidatos para aplicaciones solares, tanto para componentes de celdas de heterounión como para superficies selectivas de radiación solar.

El depósito de los calcogenuros por medio de reacciones químicas requiere de poca energía y prácticamente no implica ningún dispositivo de tecnología complicada. Por esta razón la idea de fabricar celdas solares de bajo costo mediante procesos "caseros" surge como una buena alternativa al desarrollo de los sistemas fotovoltaicos. Vivimos en un país con grandes carencias energéticas e inmersos en una carrera tecnológica imposible de ganar. No existen recursos para invertir en una tecnología extranjera. De esta forma, el logro de una celda solar con las características citadas puede constituir la mejor opción para el desarrollo de la industria fotovoltaica nacional. Sin embargo, el desarrollo de esta área implica aún investigación básica, es necesario conocer más a fondo los mecanismos de transporte eléctrico y de respuesta óptica en estos materiales, los cuales usualmente presentan estructura policristalina, presencia de impurezas y muchas imperfecciones. Por otra parte, también se necesita el desarrollo y optimización de los procesos de producción correlacionándolo empíricamente con las propiedades de transporte.

El objetivo de este capítulo es introducir el proceso de producción de películas delgadas

relacionándolo con sus características morfológicas y su respuesta eléctrica. En la siguiente sección presentaremos algunas formas de producción de películas delgadas.

1.2 DIFERENTES MANERAS DE PRODUCIR PELÍCULAS DELGADAS.

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

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

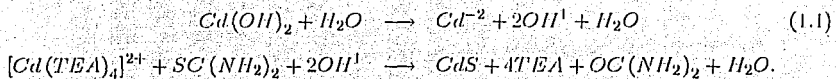
Las técnicas a las que nos referimos en la sección anterior tienen la característica general de formar una especie iónica en solución y condensarla en un sustrato a partir de una reacción química. El transporte de la especie puede desarrollarse de diferentes maneras, lo que quedará claro conforme se avance en la discusión.

Para ilustrar el mecanismo de depósito químico tomemos tres técnicas bastante conocidas: Depósito por baño químico, depósito por rocío pirolítico y depósito por adsorción-reacción.

El depósito por baño químico es de las técnicas más antiguas. La fabricación de espejos de plata se ha realizado de esta forma durante bastante tiempo. Se basa en un principio físico muy simple: cuando se tiene una especie sólida en solución acuosa saturada, hay precipitación espontánea. Ésta se realiza con mayor probabilidad en las imperfecciones del contenedor, es decir en los llamados centros de nucleación. Cuando la solución es iónica y con más de una especie, la precipitación puede ser de un compuesto nuevo al de los sólidos iniciales. Los calcogenuros se forman como precipitados de soluciones iónicas compuestas y además se adhieren a los centros de nucleación. Esto significa que, controlando la precipitación mediante otro agente químico catalizador, es posible producir el crecimiento de un calcogenuro en un sustrato con centros de nucleación distribuidos aleatoriamente, formando al transcurrir el tiempo una película delgada. Este nuevo agente químico se denomina "agente complejo" y no es más que un ión afín a la especie en solución, que permite formar compuestos transitorios solubles en agua; es decir,

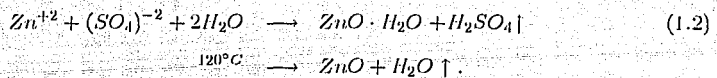
que no se precipitan espontáneamente sino que impiden la precipitación masiva de la especie, lográndose una reacción controlada y prácticamente de ión por ión. Para entender un poco más el proceso, tomemos como ejemplos la producción de sulfuro de cadmio y de óxido de cinc, ambos materiales candidatos ideales a componentes en una celda solar (Chopra et al. 1983).

Si deseamos obtener una película delgada de sulfuro de cadmio (CdS), necesitamos crear una solución acuosa que contenga al cadmio como especie iónica, lo cual se puede lograr mediante el hidróxido de cadmio ($Cd(OH)_2$). Como segundo paso necesitamos agregar el agente complejo, que puede ser trietanolamina o TEA ($(CH_2CHOH)_3N$) junto con tiourea ($SC(NH_2)_2$) formándose la siguiente reacción (Sebastian et al., 1993):



El CdS obtenido se produce en los centros de nucleación tanto del recipiente como del sustrato y las sustancias restantes precipitan quedando fuera de la película. El proceso de depósito es espontáneo una vez que se ha logrado la optimización empírica de la técnica y se realiza en un vaso de precipitado con sustratos de vidrio previamente tratados.

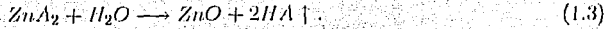
Para la producción de óxido de cinc (ZnO) la especie iónica se obtiene a partir del sulfato de cinc ($ZnSO_4$); al agregar un agente complejo, se forma un precipitado en fase sólida de $ZnO \cdot H_2O$ en los centros de nucleación del sustrato. Al calentar la muestra alrededor de $120^\circ C$ se libera vapor de agua obteniéndose ZnO puro. La reacción se puede resumir mediante la ecuación (Robles, 1991).



Nuevamente una vez optimizada la técnica, el depósito no requiere empleo de tecnologías caras.

La producción de los óxidos metálicos, como el óxido de cinc, se puede realizar por otra técnica química conocida como rocío piróclítico. Esta consiste en atomizar la solución acuosa que contenga al cinc como especie iónica y lanzarla sobre una plancha caliente donde se encuentra

el sustrato. La reacción producida en el sustrato se puede expresar como (Robles, 1991)



Donde A representa al anión proporcionado por la sal. El ácido formado en la reacción se desprende debido a la temperatura obteniéndose, idealmente, el producto puro.

Otra variante interesante del depósito químico es una técnica conocida como "Técnica por adsorción sucesiva de capas iónicas y reacción (Robles 1991) ASCIR". En este caso una solución acuosa a temperatura ambiente proporciona una especie iónica que puede adsorberse en un sustrato. Al introducir el sustrato con la capa iónica en otra solución acuosa caliente, se produce una reacción de oxidación en los centros de nucleación, formándose una película muy delgada. Repitiendo el proceso sucesivamente, la película crece homogéneamente hasta obtenerse espesores aceptables. Para el ZnO basta con tener una solución compleja con iones de Zn^{2+} y agua hirviendo como solución oxidante.

La sencillez de los principios que se utilizan para estas técnicas contrasta con la complejidad estructural de las películas obtenidas, por esta razón las propiedades optoelectrónicas dependen fuertemente de la manera en que se depositaron. Es necesario echar un vistazo a la estructura microscópica de las películas antes mencionadas para estudiarlas mejor.

1.3 FORMAS Y PROPIEDADES DE DIFERENTES MATERIALES DEPOSITADOS POR TÉCNICAS QUÍMICAS.

Los materiales depositados por técnicas químicas por lo general presentan una estructura policristalina, donde el tamaño de los cristales suele ser microscópico. Una prueba de la policristalinidad es el análisis de rayos X, en el cual aparecen los espectros característicos de los materiales depositados. Se encuentra que su morfología es muy variada. Dependiendo del material y de la técnica química usada para depositarlo, hay imperfecciones distintas derivando en diferentes propiedades eléctricas.

La conductividad eléctrica que se mide comúnmente es a corriente directa (DC) y se toma a temperatura ambiente y en oscuridad. Cuando la película se va aplicar a un dispositivo optoelectrónico es útil medir también la conductividad bajo iluminación controlada, simulando

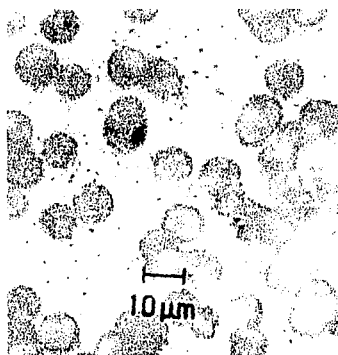


Figura 1-1: Microscopía óptica de una película de CdS obtenida por baño químico utilizando TEA como agente complejo (Sebastian P.J. et al. 1993)

la exposición a la luz solar. Las películas que estuviéremos a continuación se han estudiado de esta manera.

1.3.1 PELÍCULAS DE CdS DEPOSITADAS POR BAÑO QUÍMICO

El CdS depositado por baño químico permite obtener películas delgadas muy homogéneas aunque por lo general se presenta adsorción de partículas de compuestos intermedios presentes en la solución. Estas partículas a la vista de un microscopio óptico presentan una forma circular, tal y como se muestra en la figura 1-1. Sin embargo la forma simple de estas partículas deja de serlo al observarlas con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Como podemos ver en la figura 1-2 las partículas tienen forma de elipsoide y se encuentran adheridas a una superficie rugosa. La cantidad de partículas adheridas depende de muchos factores como la temperatura y el tiempo de depósito, el agente complejo usado y su concentración. Sin embargo no es fácil encontrar correlaciones empíricas entre la geometría y la concentración de éstas y los factores citados.

Lo que estamos observando es que la técnica de baño químico produce películas con una cantidad de imperfecciones impresionante, sin embargo es precisamente esto lo que permite que las propiedades físicas sean también sorprendentes.

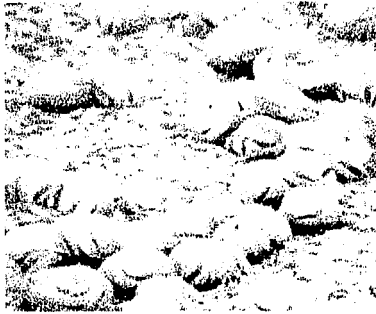


Figura 1-2: Película de CdS ampliada 30,000X mediante espectroscopía SEM (Sebastian P.J. et al. 1993)

Por ejemplo, la conductividad eléctrica de un mono cristal de CdS con alta pureza presenta valores del orden de $10^{-18} (\Omega cm)^{-1}$ (Sze, 1981) mientras que una película como las mostradas alcanza valores de $10^{-8} (\Omega cm)^{-1}$, ambas en la oscuridad y de $10^{-2} (\Omega cm)^{-1}$ bajo iluminación (Nair et al. 1988). Sin duda estos cambios solamente pueden ser debidos a las imperfecciones. Controlar las propiedades depende entonces de poder controlar las imperfecciones.

1.3.2 PELÍCULAS DE ZnO DEPOSITADO POR ROCÍO PIROLÍTICO

El rocío pirolítico permite obtener películas de buena calidad y con características morfológicas diferentes a las del baño químico. El hecho de utilizar gotas como agente de transporte mecánico, provoca la aparición de huellas circulares en la superficie de la película, éstas dependen fuertemente de la temperatura del sustrato y del flujo con el cual sale el rocío. Las figuras 1-3 y 1-4 muestran estas huellas circulares para diferentes condiciones de depósito.

Las imperfecciones circulares aparentemente son cicatrices en la superficie de la película, pero sí tienen un efecto importante en la conducción de carga. En la figura 1-5 se muestra una microscopía electrónica de barrido de la imperfección. Parecería que no hay partículas adsorbidas, como en el caso anterior, sin embargo, estudios más profundos (Aranovich et al., 1979) muestran que en ellas se halla una alta concentración de cloro, siempre que este elemento se encuentre como anión en la reacción química 1.3.

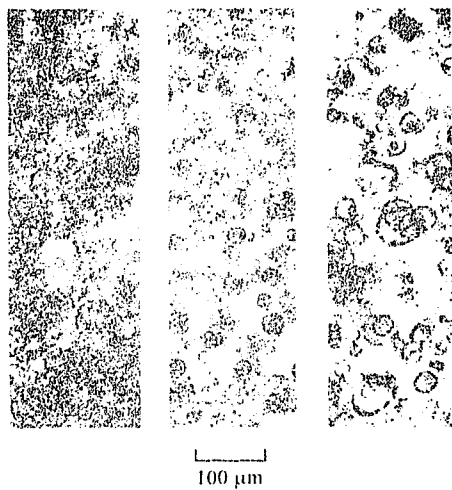


Figura 1-3: Microscopía óptica de tres películas delgadas de ZnO producidas por rocío pirólítico a una temperatura de sustrato de $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ y correspondientes flujos de gas de 8.6 l/m , 9.6 l/m y 10.6 l/m , respectivamente de izquierda a derecha (Aranovich et al. 1979)

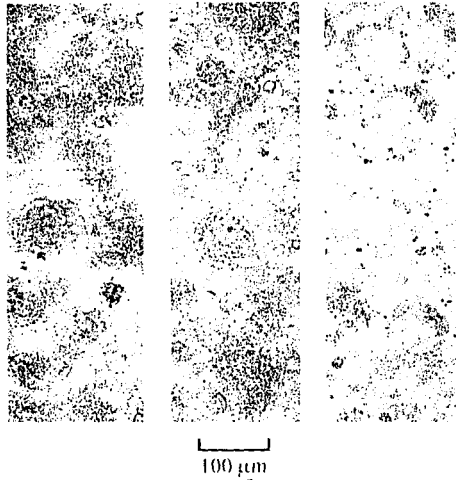


Figura 1-4: Microscopía óptica de tres películas delgadas de ZnO producidas por recubrimiento pirólítico a una temperatura de sustrato de 460 °C y correspondientes flujos de gas de 8.6 l/m, 9.6 l/m y 10.6 l/m, respectivamente de izquierda a derecha (Aranovich et al. 1979)

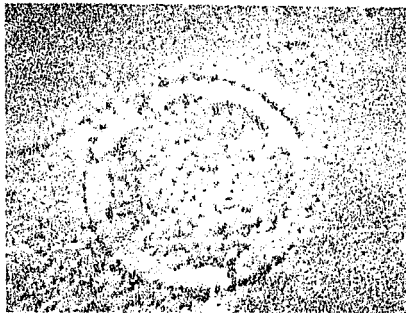


Figura 1-5: Microscopía SEM de una inhomogeneidad característica en las películas de ZnO producidas por recubrimiento pirólítico (Aranovich et al. 1979)

La presencia de cloro dentro de la imperfección implica que esta región tenga propiedades físicas distintas a las del resto de la película, en particular la conductividad eléctrica se ve obviamente afectada. El ZnO cristalino reporta valores en el rango de (Kladis, 1981) 0.1 a 5 $(\Omega cm)^{-1}$, mientras que las conductividades de las películas presentadas en las figuras reportan los valores de la siguiente tabla, en relación con la temperatura del sustrato y el flujo de gas inyectado al rociador (Aranovich et al., 1979), medidas a temperatura ambiente y en obscuridad.

Flujo l/min	$\sigma (\Omega cm)^{-1}$ a 360 °C	$\sigma (\Omega cm)^{-1}$ a 420 °C
8.6	0.22	0.081
9.6	0.050	0.079
10.6	0.033	0.079

Como se observa, las conductividades de la película se encuentran por abajo de las conductividades reportadas para los cristales. Analicemos a continuación este mismo material pero depositado por otra la técnica ASCIR, para notar la variación en las propiedades.

1.3.3 PELÍCULAS DE ZnO DEPOSITADO POR ASCIR.

El crecimiento de películas por ASCIR se lleva a cabo mediante el transporte químico de los iones. Al no utilizarse gotas como mecanismo de transporte las inhomogeneidades circulares anteriores no aparecen. Sin embargo, tampoco aparecen partículas adheridas a la superficie como en el caso del CdS. La figura 1-6 muestra una microscopía óptica de este tipo de películas. En ella se hace notar una estructura granular que se extiende homogéneamente, pero no hay imperfecciones macroscópicas análogas a los casos anteriores. Aparentemente el ZnO depositado por ASCIR es una película más homogénea que las anteriores, sin embargo no tenemos una microscopía electrónica que probablemente revelaría el desorden presente en las películas.

El parámetro de depósito usado más importante en esta técnica es el número de ciclos adsorción-reacción y parece ser que la conductividad es independiente de él (Robles, 1991), colocándose del orden de $5 \times 10^{-8} (\Omega cm)^{-1}$ a temperatura ambiente y en obscuridad. Evidentemente es de un orden mucho menor que en el ZnO producido por rocío y nuevamente podemos responsabilizar de este comportamiento a las imperfecciones.

Podemos concluir que las técnicas químicas de depósito permiten obtener películas delgadas

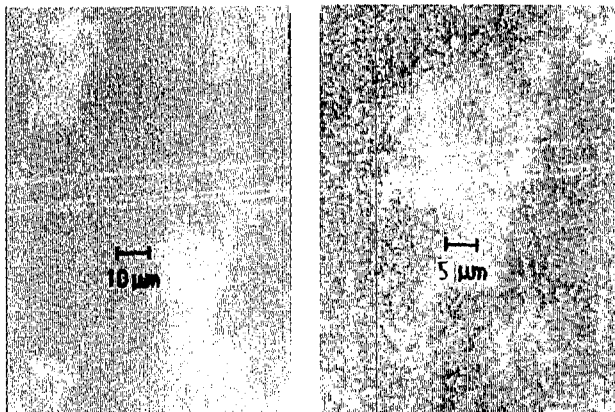


Figura 1-6: Microscopía óptica de películas de ZnO depositadas por ASCIR (Robles 1991)

mediante procesos extremadamente sencillos. Sin embargo, los materiales producidos son imperfectos; aún más, sus propiedades dependen muy fuertemente de estas imperfecciones. Esto es una complicación muy grande para su estudio, pues controlar imperfecciones es difícil y modelarlas teóricamente también. Esta desventaja es en realidad su principal atractivo, pues gracias a su morfología se amplía el horizonte de sus aplicaciones.

Para aplicar una película en un dispositivo es necesario contar con un conjunto de propiedades físicas que la caractericen, éstas necesariamente deben ser producto de una medición directa. Lo curioso es que, aunque las propiedades microscópicas de las películas son determinantes, las propiedades medidas son macroscópicas y cuando pensamos en las aplicaciones pocas veces requerimos hacer referencia a la microestructura. De hecho, mucha de la literatura únicamente reporta propiedades macroscópicas para su posible aplicación. Este enfoque puede utilizarse para realizar estudios teóricos, lo cual veremos en el siguiente capítulo. Sin embargo es necesario antes entender el proceso de medición de la conductividad en las películas que estamos estudiando.

1.4 MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD

La conductividad es la función respuesta del material a la aplicación de un campo eléctrico \mathbf{E} , cuando el efecto fundamental es la producción de una densidad de corriente eléctrica \mathbf{J} . Está definida como una respuesta lineal entre el campo y la corriente, por tanto cumple lo que conocemos como la ley de Ohm

$$\mathbf{J} = \overleftrightarrow{\sigma} \cdot \mathbf{E},$$

donde $\overleftrightarrow{\sigma}$ es el tensor de conductividad, tomando en cuenta las posibles anisotropías del medio.

El proceso de medición de la conductividad implica la aplicación de un campo a la película y la detección de la corriente que la atraviesa. La aplicación del campo eléctrico involucra el primer problema serio, pues para ello es necesario colocar contactos eléctricos. Cualquier material colocado como contacto forma una unión con la película y por tanto es necesario cuidar que la unión realizada no afecte a la medición. Es necesario buscar materiales que formen contactos "invisibles" para nuestros dispositivos de medición. Por ejemplo si el contacto forma una unión rectificadora, lo que observaremos al medir es un efecto rectificador y entonces no podremos definir a la conductividad de manera apropiada. La conductividad eléctrica establece una relación lineal entre el campo y la densidad de corriente, por tanto un buen contacto debe permitir observar esa propiedad, en otras palabras el contacto debe obedecer la ley de Ohm.

Los contactos también presentan una dificultad geométrica, pues el campo aplicado debe ser paralelo a la película. Sin embargo, los contactos, sobre todo en películas transparentes con el ZnO , se hacen verticales originándose efectos de borde cerca de los contactos. Una forma de reducir este problema es realizar las mediciones en un punto intermedio en el cual el campo sea "aproximadamente" horizontal y no se vea perturbado por los bordes, a esta técnica de medición se le llama técnica de cuatro puntas (figura 1-7).

Existen otras técnicas para realizar medidas confiables de conductividad, sin embargo el punto importante es que sea cual sea la técnica, en la medida de la corriente eléctrica siempre viene incluida la información de todo lo que se encuentra presente en la película: regiones de diferente conductividad, fracturas, partículas incorporadas etc. Entonces, lo que estamos midiendo es una corriente promedio en el material.

Desde un punto de vista macroscópico este tipo de sistema podría modelarse como un

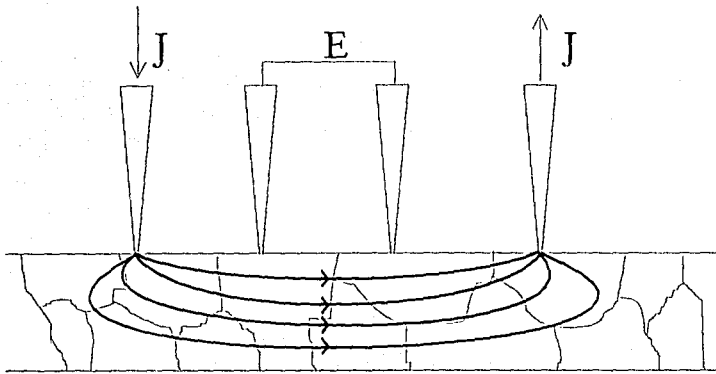


Figura 1-7: Esquema de la técnica de medición de la conductividad mediante cuatro puntas. Las puntas exteriores inyectan corriente eléctrica. El campo se mide en una región en que los efectos de borde son despreciables

material compuesto de varios componentes que pueden considerarse como homogéneos. Al medir estamos transformando este sistema en un medio homogéneo ideal que tiene la misma respuesta que el material compuesto. El proceso de medición sugiere estudiar el problema considerando el desorden microscópico, quedándonos únicamente en el límite de la electrodinámica clásica. Este camino es el que seguiremos para modelar a las películas delgadas depositadas por técnicas químicas, en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 2

MODELOS BIDIMENSIONALES PARA PELÍCULAS DELGADAS.

2.1 ECUACIONES DE DISEÑO.

Usualmente optimizar un proceso de depósito de películas delgadas es esencialmente un trabajo empírico. Esto implica un gasto de material y trabajo humano que puede optimizarse mediante un estudio teórico del material. Este estudio puede dirigirse en dos sentidos, el primero a comprender y modelar los procesos microscópicos involucrados en el transporte de carga y el segundo a determinar únicamente la respuesta efectiva del material en relación con la respuesta de sus componentes.

La primer línea teórica se ha desarrollado modelando los mecanismos de dispersión de carga comúnmente presentes en las películas delgadas. Estos se suponen fundamentalmente ligados a la estructura policristalina, por tanto se centran en estudiar las fronteras de grano. Sin embargo no dejan de ser semiempíricos y de cualquier manera requieren de tomar en cuenta efectos cuánticos, lo cual evidentemente hace más difícil su tratamiento.

Por otra parte la determinación de la conductividad efectiva de la película a partir de la conductividad de sus componentes es una modelación macroscópica fenomenológica. Consideramos a la película como un material compuesto por varias regiones homogéneas, sin atender a las causas microscópicas que determinan la respuesta de cada componente. Este tipo de análisis genera ecuaciones que permiten conocer las propiedades finales de la mezcla en función de las

propiedades individuales. De esta forma si se tiene un proceso de fabricación que permite controlar la composición y estructura final es posible conocer *a priori* las propiedades de la mezcla. En este sentido estas ecuaciones funcionan como "ecuaciones de diseño" del material. Hay muchos antecedentes de modelos de este estilo, sin embargo su aplicación al diseño prácticamente no se ha hecho. Esto es lo que tratamos de hacer en este trabajo.

Como en cualquier otro modelo, para encontrar la respuesta eléctrica efectiva de la película es necesario comenzar por idealizar el problema, seleccionando una geometría que permita aproximar las inhomogeneidades de las películas reales. En el capítulo anterior se destacó que las películas son muy desordenadas, pero sin embargo mesoscópicamente es muy notorio en algunos depósitos la presencia de inhomogeneidades circulares en la superficie. Esta morfología sugiere idealizar a la película por un sistema bidimensional de inclusiones circulares en otro material. Sin embargo, parece más interesante generalizar la forma y colocar inclusiones elípticas, lo que nos permite obtener como un límite a la circunferencia y además podemos encontrar el otro límite, el de agujas, que tal vez permita modelar grietas, que también pueden estar presentes.

Cuando hablamos de un sistema bidimensional nos referimos a un sistema con simetría cilíndrica en el cual se desea calcular una respuesta transversal. Esto es importante recalcarlo pues no existe la electrodinámica en dos dimensiones y por tanto cuando hablemos de que las películas son bidimensionales estaremos suponiendo que en realidad están formadas de columnas con una altura muy pequeña comparada con sus otras dos dimensiones. Para obtener una "ecuación de diseño" plantearemos los siguientes objetivos, los cuales desarrollaremos en las siguientes secciones:

1. Encontrar la conductividad efectiva de un material con una inclusión con forma elíptica.
2. Encontrar la conductividad efectiva de un material con muchas inclusiones de forma elíptica ordenadas periódicamente y
3. Encontrar la conductividad de un sistema de inclusiones con forma elíptica distribuidas totalmente al azar. Éste es el modelo que haremos comparar con los resultados experimentales de una película delgada depositada químicamente.

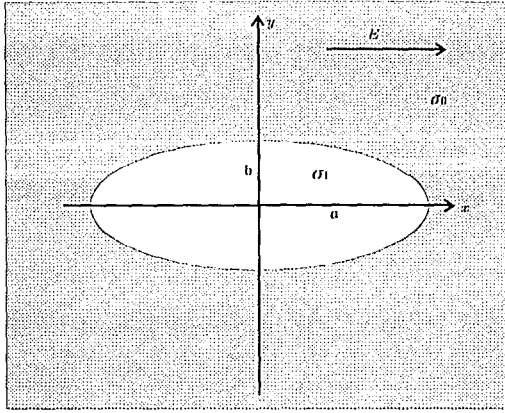


Figura 2-1: Sistema de referencia usado para la solución del problema de una inclusión elíptica en un medio homogéneo

2.2 UNA INCLUSIÓN ELÍPTICA EN UN MEDIO CONTÍNUO.

Consideremos una elipse centrada en el origen con las características que se muestran en la figura 2-1. Denotemos por \mathbf{E}_0 el campo externo aplicado y por $\mathbf{E}^{(i)}$ el campo interno dependiente de la posición. Tomemos a $\mathbf{J}^{(i)}$ como la densidad de corriente local, entonces podemos escribir de manera condensada que

$$\mathbf{J}^{(i)} = \sigma_i \mathbf{E}^{(i)}, \quad (2.1)$$

con $i = 0, 1$ según estemos en el medio o la inclusión. Dado que el problema es estático $\mathbf{J}^{(i)}$ debe cumplir en todas partes la ecuación de continuidad

$$\nabla \cdot \mathbf{J}^{(i)} = 0, \quad (2.2)$$

por lo que se debe verificar

$$\nabla \cdot \mathbf{E}^{(i)} = 0. \quad (2.3)$$

Siempre que los medios sean homogéneos e isotrópicos.

En función del potencial electrostático la ecuación local que debe verificarse es la de Laplace

$$\nabla^2 \varphi = 0, \quad (2.4)$$

con φ continua entre los dos medios y tal que verifique la continuidad de las componentes normales de $\mathbf{J}^{(i)}$ en la frontera de la inclusión es decir

$$\sigma_1 \partial_n \varphi_1 = \sigma_0 \partial_n \varphi_0. \quad (2.5)$$

Para cerrar el problema es necesario exigir que φ_1 sea no singular en todos los puntos de la elipse y que el efecto producido por la inclusión desaparezca cuando nos alejemos mucho de ella, es decir que

$$\varphi_0 = -\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r} \quad (2.6)$$

para \mathbf{r} suficientemente grandes.

2.2.1 EL SISTEMA DE COORDENADAS CILÍNDRICAS ELÍPTICAS.

Lo único que resta para resolver el problema es proponer el sistema de coordenadas adecuado. Este debe ser el sistema de coordenadas cilíndricas elípticas (Morse et. al. 1953) pues se adapta de manera ideal a la geometría propuesta. La transformación de coordenadas mapea el espacio (x, y, z) a (u, v, z) mediante las relaciones

$$\begin{aligned} x &= R \cosh u \cos v \\ y &= R \sinh u \sin v \\ z &= z \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde u toma valores en el intervalo $[0, \infty)$ y v en $[0, 2\pi)$. Para u constante, x y y verifican la relación

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1. \quad (2.8)$$

con $a = R \cosh u$ y $b = R \sinh u$, es decir las curvas de nivel de u dibujan elipses que tienen la propiedad de tener distancia focal igual a R . Por otra parte para v constante las curvas

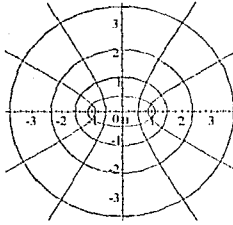


Figura 2-2: Sistema de coordenadas elípticas.

dibujadas son hipérbolas con la misma distancia focal (figura 2-2).

Para aplicar las coordenadas al problema físico es necesario fijar R a la geometría real. Dada una elipse con semiejes mayor y menor descritos por a y b respectivamente existe un solo valor de R y de u_0 que se ajustan a ella:

$$u_0 = \tanh^{-1} \frac{b}{a} \quad (2.9)$$

y

$$R = \frac{b}{\sinh u_0} = \frac{a}{\cosh u_0} \quad (2.10)$$

Ahora hace falta determinar la forma de los operadores diferenciales involucrados en el problema en el nuevo sistema de coordenadas. En general el operador Laplaciano para coordenadas generalizadas (q_1, q_2, q_3) tiene la forma (Arfken, 1989)

$$\nabla^2 = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_2 h_1}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right], \quad (2.11)$$

donde

$$h_i = \sqrt{\sum_j \left(\frac{\partial x_j}{\partial q_i} \right)^2}, \quad (2.12)$$

con x_i , las coordenadas cartesianas. En el caso concreto de las coordenadas elípticas podemos demostrar que

$$h_u = h_v = R \sqrt{\sin^2 u + \sin^2 v} \quad (2.13)$$

y $h_z = 1$.

En el caso que estamos estudiando el potencial eléctrico solo depende de u y v el Laplaciano se reduce a

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{R^2 (\sinh^2 u + \sin^2 v)} \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} \right], \quad (2.14)$$

de tal forma que la ecuación de Laplace en coordenadas elípticas tiene la misma forma que en coordenadas cartesianas

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = 0. \quad (2.15)$$

Las condiciones a la frontera involucran otro operador diferencial que es

$$\partial_n = \mathbf{n} \cdot \nabla, \quad (2.16)$$

donde \mathbf{n} es justamente el vector unitario en dirección u que se puede escribir como \mathbf{e}_u . Por otra parte en coordenadas generalizadas el operador ∇ toma la forma

$$\nabla = \mathbf{e}_1 \frac{1}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} + \mathbf{e}_2 \frac{1}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} + \mathbf{e}_3 \frac{1}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3}. \quad (2.17)$$

El operador dado por 2.16 es simplemente

$$\mathbf{n} \cdot \nabla = \frac{1}{R \sqrt{\sinh^2 u + \sin^2 v}} \left[\frac{\partial}{\partial u} \right]. \quad (2.18)$$

Finalmente la condición 2.5 se puede expresar por

$$\sigma_1 \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial u} \right]_{u=u_0} = \sigma_0 \left[\frac{\partial \varphi_0}{\partial u} \right]_{u=u_0}. \quad (2.19)$$

La condición de no singularidad tiene un efecto fundamental sobre dos puntos particulares $(u, v) = (0, 0)$ y $(u, v) = (0, \pi)$, que corresponden a los focos de la elipse. En estos puntos el Jacobiano de la transformación definido por

$$h_u h_v h_z = R^2 (\sinh^2 u + \sin^2 v) \quad (2.20)$$

es cero, es decir, la transformación es singular. Es posible demostrar que si φ_1 es no singular necesariamente

$$\left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial u} \right|_{(0,0), (0,\pi)} = 0, \quad (2.21)$$

y viceversa si esta condición no se cumple φ_1 es singular en los focos. Esta condición es determinante para resolver el problema.

Falta traducir la condición para r muy grande, la cual debe corresponder con u grandes. Cuando nos alejamos de los focos las elipses rápidamente se aproximan a círculos. De hecho sucede que $\sinh u \simeq \cosh u \simeq \frac{1}{2} \exp(u)$, lo cual implica que los semiejes son casi iguales y por tanto cualquiera de ellos es aproximadamente el radio, entonces para $r \rightarrow \infty$,

$$r \simeq \frac{R}{2} \exp(u), \quad (2.22)$$

de tal manera que

$$\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r} = E_0 r \cos \theta \simeq E_0 \frac{R}{2} \exp(u) \cos \theta,$$

donde E_0 es la magnitud del campo aplicado y θ es el ángulo que forma éste con el vector de posición.

En este punto haremos una suposición, que \mathbf{E}_0 está orientado paralelamente a la dirección del semieje mayor de la elipse, es decir

$$\mathbf{E}_0 = (E, 0, 0).$$

Más adelante veremos cómo esta simplificación no afecta sustancialmente la solución del problema. En esta aproximación θ coincide con v , con lo que se simplifican los cálculos, obteniéndose que cuando $u \rightarrow \infty$

$$\varphi_0 = -\frac{ER}{2} \exp(u) \cos v. \quad (2.23)$$

De esta manera se cierra el problema de valores a la frontera. Procedamos a la solución del problema

2.2.2 CONDUCTIVIDAD EFECTIVA PARA UN MEDIO CON UNA INCLUSIÓN ELÍPTICA.

La condición 2.23 nos sugiere la separación de variables adecuada para la ecuación de Laplace, tomemos

$$\varphi_i = U(u) \cos v, \quad (2.24)$$

con la cual $U(u)$ debe verificar

$$\frac{d^2 U}{du^2} = U. \quad (2.25)$$

Con lo que

$$\varphi_i = (A_i e^u + B_i e^{-u}) \cos v, \quad (2.26)$$

para cada medio $i = 0, 1$.

Para que las condiciones a la frontera citadas se verifiquen debe suceder que

$$A_1 = B_1 = -\frac{\sigma_0 E R e^{u_0}}{2(\sigma_1 \sinh u_0 + \sigma_0 \cosh u_0)}, \quad (2.27)$$

$$B_0 = \frac{\sigma_0 E R e^{u_0}}{2(\sigma_1 \sinh u_0 + \sigma_0 \cosh u_0)} + \frac{E R e^{u_0}}{2} \quad (2.28)$$

y

$$A_0 = -\frac{E R}{2}. \quad (2.29)$$

De esta forma, el potencial dentro de la elipse es

$$\varphi_1 = -\frac{\sigma_0 E R e^{u_0}}{(\sigma_1 \sinh u_0 + \sigma_0 \cosh u_0)} \cosh u \cos v, \quad (2.30)$$

o bien

$$\varphi_1 = -\frac{\sigma_0 E e^{u_0} x}{(\sigma_1 \sinh u_0 + \sigma_0 \cosh u_0)}, \quad (2.31)$$

que puede simplificarse aún más usando 2.9 y 2.10 quedando

$$\varphi_1 = -\frac{\sigma_0 E R e^{u_0} x}{(\sigma_1 b + \sigma_0 a)}. \quad (2.32)$$

El campo eléctrico en la elipse está dado por

$$\mathbf{E}^{(1)} = -\nabla\varphi_1 = \left(\frac{\sigma_0 R e^{\mu_0}}{(\sigma_1 b + \sigma_0 a)}, 0, 0 \right),$$

o bien

$$\mathbf{E}^{(1)} = \frac{\sigma_0 R e^{\mu_0}}{(\sigma_1 b + \sigma_0 a)} \mathbf{E}_0. \quad (2.33)$$

Todo este trabajo servirá para encontrar la conductividad efectiva del sistema, pero aún no hemos dicho como hacerlo a partir del conocimiento que hemos generado. Para esto utilizaremos un truco estándar (Landau, et al. 1984) que consiste en utilizar el hecho de que la densidad de corriente efectiva promedio cumple junto con el campo que

$$\langle \mathbf{J} \rangle - \sigma_0 \langle \mathbf{E} \rangle = \frac{1}{V} \int (\mathbf{J}^{(2)} - \sigma_0 \mathbf{E}^{(2)}) dV, \quad (2.34)$$

siempre que V sea el volumen total de la muestra. Bajo estas condiciones $\langle \mathbf{E} \rangle$ debe coincidir con el campo aplicado es decir

$$\langle \mathbf{E} \rangle = \mathbf{E}_0, \quad (2.35)$$

con lo que

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \sigma_0 \langle \mathbf{E} \rangle + \frac{1}{V} \int (\mathbf{J}^{(1)} - \sigma_0 \mathbf{E}^{(1)}) dV, \quad (2.36)$$

pues la integral se anula en el medio 0. Por otra parte la densidad de corriente efectiva es proporcional al campo aplicado, teniendo como constante de proporcionalidad precisamente la conductividad efectiva del medio compuesto, es decir

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \sigma_{ef} \mathbf{E}_0. \quad (2.37)$$

Es fácil mostrar usando 2.33, 2.36 y 2.37 que

$$\sigma_{ef} \mathbf{E}_0 = \sigma_0 \mathbf{E}_0 + \frac{1}{V} \int (\sigma_1 - \sigma_0) \frac{\sigma_0 R e^{\mu_0}}{(\sigma_1 b + \sigma_0 a)} \mathbf{E}_0 dV, \quad (2.38)$$

donde usando que $Re^{i\theta} = a + bi$, podemos deducir que

$$\frac{\sigma_{ef}}{\sigma_0} = 1 + f \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)(a + b)}{\sigma_1 b + \sigma_0 a}, \quad (2.39)$$

donde f es la fracción de área (o de volumen) ocupado por la elipse (o las columnas elípticas).

Obviamente la σ_{ef} que hemos determinado es la respuesta del sistema al aplicarle un campo paralelo al eje mayor de la elipse. Pero el sistema es anisotrópico por lo que lo que tiene sentido es hablar de un tensor de conductividad efectiva $\overleftrightarrow{\sigma}_{ef}$, en el cual la componente σ_{ij} corresponde a la respuesta en dirección i del sistema, cuando el campo se coloca en dirección j . En esta notación la ecuación 2.39 determina a la σ_{xx} . Las demás componentes del tensor pueden evaluarse de manera sencilla; de la ecuación 2.31 inmediatamente obtenemos que $\sigma_{yx} = 0$.

Repetiendo todo el análisis para un campo aplicado en dirección y es posible demostrar que $\sigma_{xy} = 0$ y

$$\frac{\sigma_{yy}}{\sigma_0} = 1 + f \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)(a + b)}{\sigma_1 a + \sigma_0 b}. \quad (2.40)$$

De esta forma el tensor $\overleftrightarrow{\sigma}_{ef}$ es diagonal teniendo como ejes principales los ejes de la elipse.

2.3 RED PERIÓDICA DE CILINDROS ELÍPTICOS.

Supongamos ahora muchas inclusiones de columnas con base elíptica distribuidas periódicamente en un material homogéneo (figura 2-3). El problema se vuelve más complicado, pero se puede llegar a una solución utilizando una técnica conocida como Método del Promedio Volumétrico (MPV). Ésta fue creada para modelar el transporte mecánico en medios porosos (Whitaker 1967, Ochoa et al. 1993), pero también ha sido aplicada a la conducción térmica (Nozad et al. 1985) y recientemente al transporte electromagnético en medios inhomogéneos (del Río et al. 1993, Tagüeña et al. 1994, 1995).

La idea general del método es tomar un promedio espacial de las ecuaciones de transporte. Es decir, a cada punto del espacio en el cual hay un valor del campo definido $\phi(\mathbf{r})$, asociarle su valor promedio suponiendo un volumen arbitrario centrado en el mismo punto, este campo promedio puede escribirse como $\langle \phi \rangle(\mathbf{r})$ (Fig.2-4). Esto permite definir una ecuación local promedio en la cual debe aparecer el coeficiente de transporte efectivo del sistema. En el

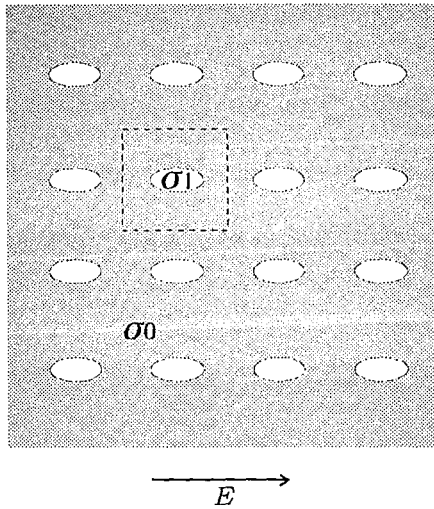


Figura 2-3: Corte transversal de una distribución periódica de columnas elípticas. Las líneas punteadas delimitan una celda unitaria.

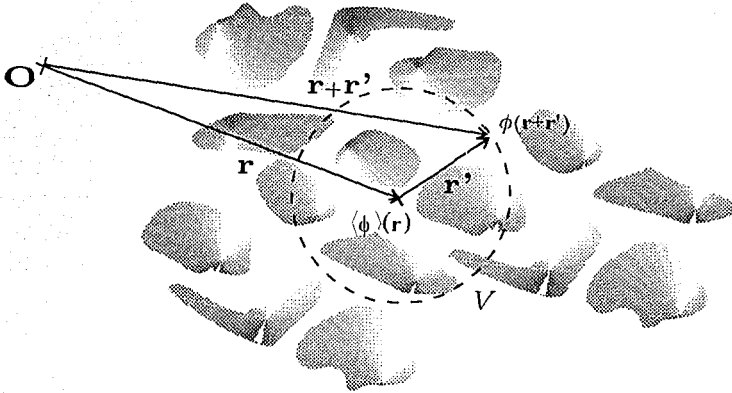


Figura 2-4: Construcción de un campo promedio $\langle \phi \rangle(\mathbf{r})$, a partir de un volumen móvil, para un sistema de dos componentes.

caso especial de la conductividad la ecuación de transporte es la ecuación 2.4 pero escrita para cada componente de la manera siguiente

$$\nabla \cdot \sigma_i \nabla \phi_i = 0 \quad (2.41a)$$

donde nuevamente $i = 1$ dentro de las inclusiones y $i = 0$ fuera. El objetivo final es una ecuación promediada que tenga la forma

$$\nabla \cdot \overleftrightarrow{\sigma} \nabla \langle \phi \rangle(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.42)$$

donde ahora $\overleftrightarrow{\sigma}$ representa a un tensor de conductividad efectiva, considerando que no necesariamente hay isotropía.

El promedio que debemos usar se puede enunciar de forma precisa como

$$\langle \phi \rangle(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \phi(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d^3 r'. \quad (2.43)$$

Por otra parte es útil definir otro promedio espacial:

$$\langle \phi \rangle^i(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^i} \int_{V^i} \phi(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d^3 r' \quad (2.44)$$

el cual se toma sobre el volumen V^i ocupado por el componente i dentro del volumen usado en el promedio total.

Si aplicamos el promedio descrito por la ecuación 2.44 a la ecuación 2.41a para el componente i sucede que

$$\langle \nabla \cdot \sigma_i \nabla \phi_i \rangle = 0. \quad (2.45)$$

En este punto es necesario saber como se relacionan los operadores ∇ y $\langle \rangle$, para poder seguir adelante. Por la propia definición del promedio sin duda ambos operadores deberían conmutar. Pero hay un detalle, la función ϕ_i esta definida como un escalón, válida sólo en el componente i del material. Esto implica que tiene una discontinuidad en la superficie que divide a los dos materiales, por lo que debe aparecer un término que contenga este efecto. La respuesta se encuentra en el Teorema del Promedio Volumétrico (TPV) el cual establece que (Howes et al. 1985) para un campo vectorial \mathbf{u}_i definido en uno de los componentes se verifica que

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{u}_i \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{u}_i \rangle + \frac{1}{V} \int_{A^{01}} \mathbf{n}_{01} \cdot \mathbf{u}_i dA \quad (2.46)$$

y análogamente para un campo escalar u_i

$$\langle \nabla u_i \rangle = \nabla \langle u_i \rangle + \frac{1}{V} \int_{A^{01}} \mathbf{n}_{01} u_i dA. \quad (2.47)$$

donde la integral es sobre la superficie entre los dos componentes contenida en el volumen V , y \mathbf{n}_{ij} es el vector normal entre los materiales i y j .

Aplicando el conocimiento anterior a la ecuación 2.45 obtenemos una ecuación promediada

$$\nabla \cdot \sigma_i \left[\nabla \langle \phi_i \rangle + \frac{1}{V} \int_{A^{ij}} \mathbf{n}_{ij} \phi_i dA \right] + \frac{\sigma_i}{V} \int_{A^{ij}} \mathbf{n}_{ij} \cdot \nabla \phi_i dA = 0. \quad (2.48)$$

Esta ecuación es válida para cada componente. Si sumamos ambos resultados tenemos que

$$\nabla \cdot \left[\sigma_0 \nabla \langle \phi_0 \rangle + \sigma_1 \nabla \langle \phi_1 \rangle + \frac{1}{V} \int_{A^{10}} \mathbf{n}_{10} (\sigma_1 - \sigma_0) \phi_1 dA \right] = 0, \quad (2.49)$$

donde utilizamos la condición 2.5 para simplificar los términos de gradiente superficial y la condición de continuidad del potencial en la superficie para factorizar.

Para llevar a la ecuación 2.49 a la forma deseada es útil introducir las desviaciones a los promedios. Si definimos

$$\tilde{\phi}_i \equiv \phi_i - \langle \phi_i \rangle^i, \quad (2.50)$$

como las desviaciones del potencial microscópico respecto al promedio por componente y además utilizamos que

$$\langle \phi_i \rangle = f_i \langle \phi_i \rangle^i, \quad (2.51)$$

con f_i las fracciones de volumen ocupado por el componente i , entonces es posible reescribir la ecuación 2.49 en términos de $\langle \phi_i \rangle^i$ y $\tilde{\phi}_i$ como

$$\nabla \cdot \left[\sigma_0 f_0 \nabla \langle \phi_0 \rangle^0 + \sigma_1 f_1 \nabla \langle \phi_1 \rangle^1 + \frac{1}{V} \int_{A^{10}} \mathbf{n}_{10} (\sigma_1 - \sigma_0) \left(\langle \phi_1 \rangle^1 + \tilde{\phi}_1 \right) dA \right] = 0. \quad (2.52)$$

La ecuación anterior se puede simplificar utilizando el mismo TPV, pues en el caso particular en que $u_i = 1$ tenemos que

$$\frac{1}{V} \int_{A^{ij}} \mathbf{n}_{ij} dA = -\nabla f_i = 0, \quad (2.53)$$

pues las f_i son consideradas constantes. Por lo tanto

$$\frac{1}{V} \int_{A^{ij}} \mathbf{n}_{ij} \langle \phi_i \rangle^i dA = \frac{\langle \phi_i \rangle^i}{V} \int_{A^{ij}} \mathbf{n}_{ij} dA = 0. \quad (2.54)$$

De esta forma la ecuación 2.52 se reduce a

$$\nabla \cdot \left[\sigma_0 f_0 \nabla \langle \phi_0 \rangle^0 + \sigma_1 f_1 \nabla \langle \phi_1 \rangle^1 + \frac{1}{V} \int_{A^{10}} \mathbf{n}_{10} (\sigma_1 - \sigma_0) \tilde{\phi}_1 dA \right] = 0 \quad (2.55)$$

Los promedios $\langle \phi_i \rangle^i$ pueden relacionarse con el promedio total haciendo una definición

análoga a 2.50

$$\hat{\phi}_i \equiv (\phi_i)^i - \langle \phi \rangle. \quad (2.56)$$

Esta desviación mide el error que cometeríamos al usar el promedio $\langle \phi_i \rangle^i$; en lugar del promedio total, es decir es una desviación macroscópica. Introduciendo esta definición en la ecuación 2.55 obtenemos que

$$\nabla \cdot \left[(\sigma_0 f_0 + \sigma_1 f_1) \nabla \langle \phi \rangle + \sigma_0 f_0 \nabla \hat{\phi}_0 + \sigma_1 f_1 \nabla \hat{\phi}_1 + \frac{1}{V} \int_{\Lambda^{10}} \mathbf{n}_{10} (\sigma_1 - \sigma_0) \tilde{\phi}_1 d\Lambda \right] = 0. \quad (2.57)$$

Las desviaciones macroscópicas pueden tener bastante peso, sin embargo espacialmente tienen una distribución suave, comparadas con las fluctuaciones microscópicas, por tanto su gradiente es pequeño y es razonable suponer que

$$\sigma_0 f_0 \nabla \hat{\phi}_0 + \sigma_1 f_1 \nabla \hat{\phi}_1 \ll (\sigma_0 f_0 + \sigma_1 f_1) \nabla \langle \phi \rangle + \frac{1}{V} \int_{\Lambda^{10}} \mathbf{n}_{10} (\sigma_1 - \sigma_0) \tilde{\phi}_1 d\Lambda, \quad (2.58)$$

de tal manera que podemos despreciarlas en la ecuación 2.57, quedando

$$\nabla \cdot \left[(\sigma_0 f_0 + \sigma_1 f_1) \nabla \langle \phi \rangle + \frac{1}{V} \int_{\Lambda^{10}} \mathbf{n}_{10} (\sigma_1 - \sigma_0) \tilde{\phi}_1 d\Lambda \right] = 0. \quad (2.59)$$

Al despreciar las desviaciones macroscópicas lo que estamos haciendo es sustituir los potenciales locales en cada componente por un campo promedio libre de fluctuaciones espaciales, en otras palabras estamos construyendo un modelo de campo medio.

En esta ecuación 2.59 hemos separado la información de la microestructura y se encuentra contenida en las desviaciones microscópicas. Para poder cerrar el problema es necesario relacionar estas desviaciones con el potencial macroscópico. Supongamos que $\tilde{\phi}_1$ puede separarse de la siguiente manera

$$\tilde{\phi}_1 = \mathbf{g} \cdot \nabla \langle \phi \rangle, \quad (2.60)$$

es decir separamos en una parte que incluye solamente a la geometría, que representamos por el vector \mathbf{g} y en otra que representa al campo macroscópico. Bajo esta suposición la ecuación

2.59 se puede escribir como

$$\nabla \cdot \left[\left[(\sigma_0 f_0 + \sigma_1 f_1) \overleftarrow{1} + \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)}{V} \int_{A_{10}} \mathbf{n}_{10} \mathbf{g} dA \right] \cdot \nabla \langle \phi \rangle \right] = 0. \quad (2.61)$$

Si pudiéramos determinar el vector \mathbf{g} entonces podríamos afirmar que el tensor de conductividad efectiva es

$$\overleftarrow{\sigma} = (\sigma_0 f_0 + \sigma_1 f_1) \overleftarrow{1} + \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)}{V} \int_{A_{10}} \mathbf{n}_{10} \mathbf{g} dA. \quad (2.62)$$

La determinación de la \mathbf{g} proviene del mismo problema. Si sustituimos la definición 2.50 en la ecuación de Laplace para el medio 1 tenemos que:

$$\nabla^2 \tilde{\phi}_1 = -\nabla^2 \langle \phi \rangle^1. \quad (2.63)$$

Rigurosamente, si tomamos nuevamente un promedio y aplicamos el teorema del promedio volumétrico es fácil demostrar que

$$\nabla^2 \tilde{\phi}_1 = \langle \nabla^2 \tilde{\phi}_1 \rangle^1, \quad (2.64)$$

la cual es una ecuación integrodiferencial que debe obedecer $\tilde{\phi}_1$. Por otra parte si el volumen sobre el cual se hace el promedio es grande comparado con la longitud característica de la microestructura, o bien la distribución de inclusiones es periódica es posible demostrar que (Ochoa et al. 1993)

$$\langle \nabla^2 \tilde{\phi}_1 \rangle^1 \simeq 0, \quad (2.65)$$

con lo que $\tilde{\phi}_1$ obedece simplemente la ecuación de Laplace. Las condiciones a la frontera se pueden deducir de las condiciones para el potencial quedando que

$$\tilde{\phi}_1 = \tilde{\phi}_0 \quad (2.66)$$

y a primer orden de las derivadas de $\langle \phi \rangle$, se debe verificar

$$\mathbf{n}_{01} \cdot \sigma_1 \nabla \tilde{\phi}_1 - \mathbf{n}_{01} \cdot \sigma_0 \nabla \tilde{\phi}_0 = \mathbf{n}_{01} (\sigma_0 - \sigma_1) \nabla \cdot \langle \phi \rangle. \quad (2.67)$$

Si finalmente introducimos la ecuación 2.66 en las condiciones para $\tilde{\phi}_1$, se puede verificar que

$$\nabla^2 \mathbf{g} = \mathbf{0}, \quad (2.68)$$

con las condiciones a la frontera dadas por

$$\mathbf{n}_{01} \cdot \sigma_1 \nabla \mathbf{g}_1 - \mathbf{n}_{01} \cdot \sigma_0 \nabla \mathbf{g}_0 = \mathbf{n}_{01} (\sigma_0 - \sigma_1) \quad (2.69)$$

y

$$\mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_0. \quad (2.70)$$

Sin embargo, el problema aún no está completo, pues la ecuación diferencial 2.68 es de segundo orden y por tanto es necesario otras dos condiciones a la frontera. Éstas se determinan si consideramos que tenemos inclusiones distribuidas periódicamente, de tal forma que es posible definir una "celda" unitaria para el sistema y pedir condiciones cíclicas en la frontera de la celda. Estas condiciones dependerán de la forma de la celda y por tanto las discutiremos con el caso concreto que estamos tratando: las inclusiones elípticas.

2.3.1 COLUMNAS ELÍPTICAS EN UNA RED PERIÓDICA.

En forma detallada la celda periódica que deseamos resolver la podemos observar en la figura 2-5, en donde encontramos las condiciones periódicas que deben ser satisfechas en la frontera de la celda. Con estas condiciones el problema de valores a la frontera expuesto en las ecuaciones 2.68 a 2.70 se cierra. Sin embargo no es posible encontrar una solución analítica al problema, la diferencia radical en las geometrías de la inclusión y la celda hace imposible hallar un sistema de coordenadas compatible con ambas. Sin embargo podemos determinar una solución analítica si suponemos que las inclusiones ocupan un área muy pequeña respecto a la de la celda. En este límite es posible sustituir la celda cuadrada por una celda conocida como celda de Chang (Ochoa et al. 1993).

Aplicar la celda de Chang es sustituir la celda cuadrada por una celda cuya simetría simplifique el tratamiento del problema, en el límite en que la inclusión es muy pequeña comparada con el tamaño de las celda. Como estamos trabajando en un sistema de coordenadas elíptico

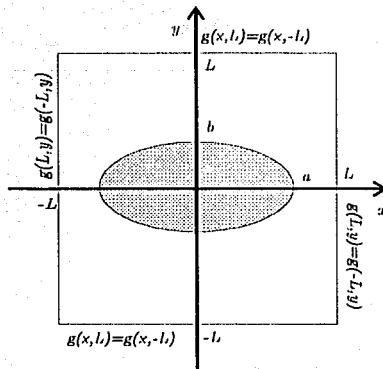


Figura 2-5: Celda unitaria que representa a las columnas periódicas de base elíptica.

lo ideal es colocar la frontera de la celda en un elipse correspondiente a un valor de u bastante mayor a u_0 , de tal forma que el problema a resolver es el de una elipse en una celda elíptica (figura 2.5). Esta sustitución es válida en tanto que cuando las inclusiones son pequeñas y muy separadas entre sí. Es de esperarse que la fluctuación eléctrica generada por ellas decaiga rápidamente, de tal forma que en una vecindad de la frontera de la celda el efecto es despreciable. Por esta razón se puede sustituir la forma de la celda siempre que requiramos que en la nueva frontera la fluctuación tenga un valor cero. En especial la celda elíptica presenta muchas ventajas de simetría, por lo cual se aplica regularmente en este límite.

La ventaja de usar esta celda es que ahora podemos aplicar un sistema de coordenadas elípticas como el citado en la sección 2.1. En el espacio de coordenadas elípticas (u, v) , conforme u crece la elipse se aproxima a una circunferencia de manera exponencial. Una vez que el sistema se adapta a la elipse real la geometría de la celda se puede ajustar muy aproximadamente a un valor constante de u .

Comencemos por buscar la conductividad efectiva en dirección x cuando el campo se es paralelo a este mismo eje, es decir la componente σ_{xx} del tensor de conductividad efectiva. De

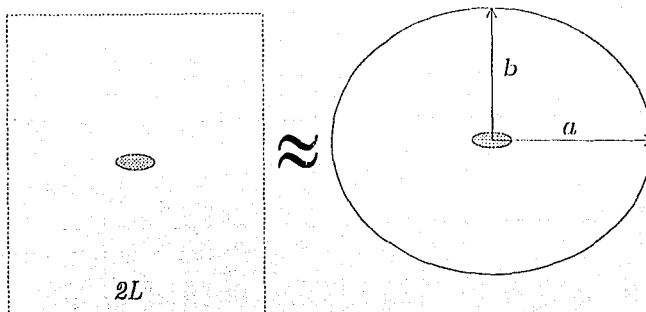


Figura 2-6: Sustitución de la celda real por la celda de Chang en el límite diluido.

la ecuación 2.62 encontramos que

$$\sigma_{xx} = (\sigma_0 f_0 + \sigma_1 f_1) + \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)}{V} \int_{A_{10}} \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{n}_{10} g_x dA_1, \quad (2.71)$$

donde calculamos la componente x del vector normal a la elipse. En el sistema de coordenadas elípticas el vector normal a la elipse coincide con el vector unitario en dirección de v por lo que

$$\mathbf{n}_x = \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{n}_{10} = \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_v. \quad (2.72)$$

Este producto puede encontrarse directamente de la transformación 2.7 e incluso se puede demostrar que

$$\mathbf{n}_{10} = \frac{\sinh u \cos v}{\sqrt{\sin^2 u + \sin^2 v}} \mathbf{e}_x + \frac{\cosh u \sin v}{\sqrt{\sin^2 u + \sin^2 v}} \mathbf{e}_y. \quad (2.73)$$

Por otra parte la componente g_x debe cumplir el problema de valores a la frontera dado por la ecuación diferencial parcial

$$\frac{\partial^2 g_x(u, v)}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 g_x(u, v)}{\partial v^2} = 0, \quad (2.74)$$

y las condiciones en la frontera de la elipse previamente establecidas y que, en coordenadas

elípticas, toman la forma

$$g_{1x}(u_0, v) = g_{0x}(u_0, v), \quad (2.75)$$

$$\sigma_1 \frac{\partial g_{1x}(u_0, v)}{\partial u} - \sigma_0 \frac{\partial g_{0x}(u_0, v)}{\partial u} = (\sigma_0 - \sigma_1) b \cos v. \quad (2.76)$$

Donde u_0 se ajusta a la elipse real verificando las relaciones 2.9 y 2.10. Además debemos de cumplir la condición de periodicidad de la celda de Chang, la cual puede lograrse con muy buena aproximación solicitando un decaimiento exponencial de la g_{0x} cuando u sea grande comparado con u_0 . Finalmente para cerrar el problema requerimos que g_{1x} sea no singular en toda la elipse, condición que como vimos anteriormente implica en el espacio (u, v) que

$$\frac{\partial g_{1x}(0, 0)}{\partial u} = \frac{\partial g_{1x}(0, \pi)}{\partial u} = 0. \quad (2.77)$$

Resolver el problema es bastante sencillo y análogo al que resolvimos en la sección previa, resultando que

$$g_{1x}(u_0, v) = \frac{(\sigma_0 - \sigma_1) b \cosh u_0 \cos v}{\sigma_1 \sinh u_0 + \sigma_0 \cosh u_0}, \quad (2.78)$$

ecuación que basta para resolver la integral de área de la ecuación 2.71. Esta última después de integrar sobre el eje z toma la forma

$$\sigma_{xx} = (\sigma_0 f_0 + \sigma_1 f_1) + \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)^2 ab^2}{A} \int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 v dv}{\sigma_1 b + \sigma_0 a}, \quad (2.79)$$

donde A es el área total de la celda. Finalmente esta ecuación se puede expresar por

$$\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_0} = 1 + f \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)(a + b)}{\sigma_1 b + \sigma_0 a}, \quad (2.80)$$

en función de la fracción de área ocupada por las elipses $f = f_1$.

El resultado que hemos obtenido es el mismo que para una sola inclusión, de hecho es lo que debíamos haber esperado en este límite, más sin embargo *a priori* no es totalmente claro. La realidad es que el resultado para una inclusión es generalizable únicamente cuando las inclusiones son idénticas y tienen la misma orientación. Por otra parte al método del promedio volumétrico la ecuación 2.80 le sirve como prueba de validez al poder recuperar límites esperados.

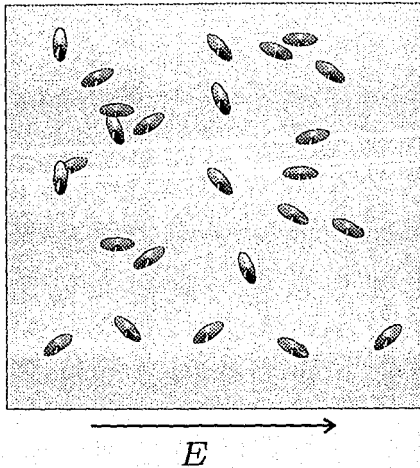


Figura 2-7: Sistema de inclusiones elípticas al azar.

Es posible una solución para fracciones de área ocupada mayores utilizando esta técnica, pero sin duda sus resultados no serán analíticos. Sin embargo, para los propósitos del trabajo podemos quedarnos en este punto y más bien tratar de hallar la conductividad efectiva de inclusiones elípticas distribuidas al azar con orientaciones también al azar, lo cual trataremos en la siguiente sección.

2.4 INCLUSIONES IDÉNTICAS DISTRIBUIDAS AL AZAR.

Cuando hablamos de un sistema de inclusiones elípticas idénticas distribuidas al azar, obviamente nos referimos a un problema de simetría cilíndrica elíptica que puede reducirse a dos dimensiones y que podemos visualizar como lo muestra la figura 2-7. Este problema presenta características distintas a los anteriores. En primer término, como las inclusiones se encuentran en orientaciones aleatorias y en posiciones azarosas el sistema compuesto debe ser estadísticamente isotrópico, contrariamente a los sistemas anteriores.

La técnica del promedio volumétrico es muy difícil de aplicar pues requiere de la definición

de una celda unitaria, que ahora no es posible encontrar. Es necesario buscar nuevas herramientas de análisis que permitan dar una solución, aunque sea aproximada, al problema. El punto importante radica en que el sistema es estadísticamente isotrópico, pues esto implica algunas propiedades interesantes que permiten dar soluciones de manera muy simple. La más importante propiedad se conoce como "teorema de reciprocidad", el cual discutiremos a continuación.

2.4.1 EL TEOREMA DE RECIPROCIDAD.

El teorema de reciprocidad se encuentra reportado en su forma más general por Mendelson (1975). Establece que para un sistema de inclusiones con simetría cilíndrica tal que presente homogeneidad e isotropía estadística, la relación entre la conductividad efectiva y las conductividades de los componentes $\sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1)$, siempre verifica que

$$\sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1) \sigma_{ef}(\sigma_1, \sigma_0) = \sigma_1 \sigma_0. \quad (2.81)$$

La relación anterior puede probarse de la siguiente manera: supongamos que la inclusión tiene conductividad σ_1 , y el medio receptor σ_0 , en esta situación las ecuaciones microscópicas de electrostática para la densidad de corriente y el campo son

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E}_i(\sigma_0, \sigma_1) &= 0 \\ \mathbf{E}_i(\sigma_0, \sigma_1) &= -\nabla \phi_i \\ \mathbf{J}_i(\sigma_0, \sigma_1) &= \sigma_i \mathbf{E}_i(\sigma_0, \sigma_1) \end{aligned} \quad (2.82)$$

donde la i es un índice que nos indica los dos componentes, que puede ser $i = 0$ para el medio receptor e $i = 1$ para la inclusión. En términos del potencial electrostático ϕ_i es posible plantear el problema de valores a la frontera ya presentado anteriormente. Sin embargo el mismo problema puede replantearse en función de otro potencial escalar, definido para la densidad de corriente. Como la divergencia de la densidad de corriente es cero y hay simetría cilíndrica, se puede definir un potencial escalar que verifique

$$\mathbf{J}_i(\sigma_0, \sigma_1) = -\nabla \psi_i \times \mathbf{e}_z, \quad (2.83)$$

con \mathbf{e}_z el vector unitario en dirección de los cilindros. El potencial ψ_i debe cumplir las ecuaciones del problema de valores a la frontera del campo, encontrándose que

$$\nabla^2 \psi_i = 0, \quad (2.84)$$

y en la frontera de las inclusiones

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi_0 \\ \mathbf{n} \cdot \sigma_0 \nabla \psi_1 &= \mathbf{n} \cdot \sigma_1 \nabla \psi_0. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Curiosamente el problema anterior hace que ψ_i represente al potencial eléctrico de un sistema con la misma geometría del que partimos, pero con las conductividades intercambiadas, es decir podemos establecer la relación

$$\mathbf{E}_i(\sigma_1, \sigma_0) = -\nabla \psi_i. \quad (2.86)$$

Que usando la ecuación 2.83 permite establecer que

$$\mathbf{J}_i(\sigma_0, \sigma_1) = \mathbf{E}_i(\sigma_1, \sigma_0) \times \mathbf{e}_z. \quad (2.87)$$

Por otra parte al campo eléctrico de la ecuación 2.86 se le puede asociar una densidad de corriente que verifique una ecuación análoga a 2.83

$$\mathbf{J}_i(\sigma_1, \sigma_0) = -\nabla \Phi_i \times \mathbf{e}_z. \quad (2.88)$$

El nuevo potencial Φ_i se puede relacionar con ψ_i mediante la relación

$$\mathbf{J}_i(\sigma_1, \sigma_0) = \sigma_j \mathbf{E}_i(\sigma_1, \sigma_0), \quad (2.89)$$

la cual es válida en el medio intercambiado y equivale a

$$\sigma_j \nabla \psi_i = \nabla \Phi_i \times \mathbf{e}_z. \quad (2.90)$$

Esta última ecuación nos lleva directamente a concluir que

$$\mathbf{J}_i(\sigma_1, \sigma_0) \times \mathbf{e}_z = \sigma_j \mathbf{J}_i(\sigma_0, \sigma_1), \quad (2.91)$$

permitiéndonos establecer que al sumar las expresiones para los dos componentes

$$[\mathbf{J}_1(\sigma_1, \sigma_0) + \mathbf{J}_0(\sigma_1, \sigma_0)] \times \mathbf{e}_z = \sigma_0 \sigma_1 [\mathbf{E}_1(\sigma_0, \sigma_1) + \mathbf{E}_0(\sigma_0, \sigma_1)]. \quad (2.92)$$

Si integramos esta ecuación sobre el volumen total del sistema tenemos que

$$\langle \mathbf{J}(\sigma_1, \sigma_0) \rangle \times \mathbf{e}_z = \sigma_0 \sigma_1 \langle \mathbf{E}(\sigma_0, \sigma_1) \rangle. \quad (2.93)$$

Pero recordemos que por definición de material estadísticamente isotrópico

$$\langle \mathbf{J}(\sigma_1, \sigma_0) \rangle = \sigma_{ef}(\sigma_1, \sigma_0) \langle \mathbf{E}(\sigma_1, \sigma_0) \rangle \quad (2.94)$$

y

$$\langle \mathbf{J}(\sigma_0, \sigma_1) \rangle = \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1) \langle \mathbf{E}(\sigma_0, \sigma_1) \rangle, \quad (2.95)$$

por tanto usándolas junto con la ecuación 2.87 en 2.93 queda la relación

$$\sigma_{ef}(\sigma_1, \sigma_0) \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1) \langle \mathbf{E}(\sigma_0, \sigma_1) \rangle = \sigma_0 \sigma_1 \langle \mathbf{E}(\sigma_0, \sigma_1) \rangle, \quad (2.96)$$

que permite recuperar la relación expuesta para el teorema de reciprocidad.

Aunque este teorema no permite resolver el problema, salvo en el caso de materiales simétricos al intercambio de conductividades, sí proporciona una herramienta poderosa para encontrar soluciones aproximadas para diferentes rangos de concentración de inclusiones (Thorpe et al. 1993). En la siguiente sección exponemos la idea general para lograrlo.

2.4.2 PROMEDIOS ESTADÍSTICAMENTE ISOTRÓPICOS.

En este punto introduciremos una técnica de construcción de fórmulas de respuesta efectiva para sistemas de inclusiones estadísticamente isotrópicos. Tomamos principalmente las ideas

de los trabajos de Thorpe (1992) y Hetherington et al. (1992), en donde aplican esta técnica a inclusiones con diferentes geometrías.

En general la conductividad efectiva del sistema de inclusiones debe ser función de las conductividades de los componentes, de la cantidad y de la forma de las inclusiones. Entonces, para una geometría dada podemos decir que

$$\sigma_{ef} = \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, f), \quad (2.97)$$

con f la fracción de área ocupada por las elipses.

Cuando la concentración de las inclusiones es pequeña podemos realizar una expansión de Taylor para f , alrededor de cero, quedándonos que

$$\sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, f) = \sigma_0 + \frac{\partial \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, 0)}{\partial f} f + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, 0)}{\partial f^2} f^2 + \dots, \quad (2.98)$$

esta expansión debe cumplir el teorema de reciprocidad por lo que

$$\begin{aligned} \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, f) \sigma_{ef}(\sigma_1, \sigma_0, f) &= \sigma_0 \sigma_1 + \sigma_1 \frac{\partial \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, 0)}{\partial f} f + \sigma_0 \frac{\partial \sigma_{ef}(\sigma_1, \sigma_0, 0)}{\partial f} f + O(f^2) \\ &= \sigma_0 \sigma_1 \end{aligned} \quad (2.99)$$

o bien

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, f) \sigma_{ef}(\sigma_1, \sigma_0, f)}{\sigma_0 \sigma_1} &= 1 + \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, 0)}{\partial f} f + \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial \sigma_{ef}(\sigma_1, \sigma_0, 0)}{\partial f} f + O(f^2) \\ &= 1 \end{aligned} \quad (2.100)$$

La única forma de satisfacerlo es hacer cero todos los coeficientes de f . De esta manera si se desea una expresión aproximada solo a primer orden, basta con que se verifique

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, 0)}{\partial f} + \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial \sigma_{ef}(\sigma_1, \sigma_0, 0)}{\partial f} = 0. \quad (2.101)$$

Si definimos

$$h(\sigma_0, \sigma_1) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma_{ef}(\sigma_0, \sigma_1, 0)}{\partial f}, \quad (2.102)$$

y derivamos respecto a σ_0 y σ_1 , podemos demostrar de manera sencilla, derivando la ecuación anterior respecto a las dos variables que

$$\sigma_0 \frac{\partial h(\sigma_0, \sigma_1)}{\partial \sigma_0} + \sigma_1 \frac{\partial h(\sigma_0, \sigma_1)}{\partial \sigma_1} = 0. \quad (2.103)$$

Esta relación se verifica si $h(\sigma_0, \sigma_1)$ se puede escribir como una función solo del cociente σ_0/σ_1 , es decir si

$$h(\sigma_0, \sigma_1) = H(\sigma_0/\sigma_1),$$

donde H es función de una sola variable. Entonces si por conveniencia introducimos una nueva cantidad

$$\gamma = \frac{1 - \sigma_0/\sigma_1}{1 + \sigma_0/\sigma_1} = \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + \sigma_0}, \quad (2.104)$$

podemos establecer que h se puede escribir como

$$h(\sigma_0, \sigma_1) = H(\gamma). \quad (2.105)$$

La función $H(\gamma)$ debe cumplir la ecuación 2.101 por tanto

$$H(-\gamma) = -H(\gamma), \quad (2.106)$$

es decir debe ser impar. Por esta razón podemos reescribirla como

$$H(\gamma) = \gamma G(\gamma), \quad (2.107)$$

donde $G(\gamma)$ debe ser par. De esta forma la conductividad efectiva del sistema, a primer orden puede describirse por

$$\frac{\sigma_{ef}(\gamma, f)}{\sigma_0} = 1 + \gamma G(\gamma) f. \quad (2.108)$$

El problema se ha reducido a la determinación de $G(\gamma)$, lo cual aún no se ve sencillo. Sin embargo cualquier $G(\gamma)$ que cumpla con las propiedades esperadas en principio puede ser buen

candidato, únicamente debemos exigir que se cumplan los límites conocidos para sistemas a baja concentración de inclusiones para poder afirmar que el promedio es bueno. Algunos de los límites que se deben verificar son:

1. Cuando $\sigma_0 \sim \sigma_1$, es decir $\gamma \sim 0$, que significa que tenemos inclusiones poco dispersoras. En este caso la conductividad efectiva prácticamente no depende de la geometría y el valor calculado para la conductividad efectiva corresponde a la fórmula de Maxwell-Garnett para círculos distribuidos al azar (Landau et al. 1984)

$$\frac{\sigma_{ef}(\gamma, f)}{\sigma_0} = 1 + 2\gamma f, \quad (2.109)$$

de tal forma que

$$G(\gamma) = 2. \quad (2.110)$$

2. Cuando $\gamma \rightarrow 1$ ó -1 , la inclusión es superconductor o aislante respectivamente. Ahora el límite sí depende de la geometría de la inclusión y algunas en especial se encuentran reportados en la literatura. Por ejemplo Thorpe (1992), reporta la conductividad en estos límites para inclusiones con forma de polígonos regulares y encuentra que

$$G(\pm 1) = \frac{\tan(\pi/n) \Gamma^4(1/n)}{2\pi n \Gamma^2(2/n)}, \quad (2.111)$$

con n el número de lados del polígono y Γ la función gamma. Para el caso de elipses el mismo autor encuentra que

$$G(\pm 1) = \pm \frac{1}{2} \frac{(a+b)^2}{ba}, \quad (2.112)$$

con a y b los semiejes de la elipse.

Una vez expuestas estas generalidades podemos pasar a determinar la conductividad efectiva del sistema de elipses aleatorias en el límite diluido.

2.4.3 PROMEDIO ISOTRÓPICO PARA INCLUSIONES ELÍPTICAS

Recordemos que en la sección 2 determinamos la conductividad efectiva de una inclusión elíptica en la dirección paralela al eje mayor de la elipse (2.39) y enunciamos la correspondiente a la

dirección perpendicular (2.10):

$$\frac{\sigma_{yy}}{\sigma_0} = 1 + f \frac{(\sigma_1 - \sigma_0)(a+b)}{\sigma_1 a + \sigma_0 b}. \quad (2.113)$$

Sabemos que este resultado es válido si todas las elipses se encuentran en la misma orientación. Sin duda debemos esperar que la conductividad del medio de muchas inclusiones con orientaciones al azar, se encuentre entre los valores de conductividad en las direcciones principales de las elipses. De esta forma es lógico pensar que un promedio isotrópico $\bar{\sigma}$ se puede calcular simplemente como el promedio aritmético de las dos cantidades citadas. Si realizamos esta operación encontramos que

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_0} + \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_0} \right) = 1 + f \gamma \frac{2}{1 - \gamma^2 \left(\frac{a-b}{a+b} \right)^2}, \quad (2.114)$$

de tal forma que

$$G(\gamma) = \frac{2}{1 - \gamma^2 \left(\frac{a-b}{a+b} \right)^2} \quad (2.115)$$

Si probamos los límites enunciados podemos ver que efectivamente ambos se cumplen. De esta manera la teoría que hemos desarrollado nos garantiza que el valor calculado es apropiado siempre que f sea pequeña. Esta restricción es bastante fuerte sobre todo en el caso de las películas que describimos en el capítulo I, cuya fracción de área ocupada puede no ser tan pequeña y por tanto puede haber términos de orden superior.

El teorema de reciprocidad puede ayudar a encontrar aproximaciones de orden superior, sin embargo, las funciones aceptables deben reunir características mucho más complicadas. El problema desde cualquier punto de vista no es sencillo, sobre todo por que aproximar a un orden superior involucra tomar en cuenta las interacciones entre las inclusiones y se convierte en un problema de muchos cuerpos. A pesar de esto hay diferentes técnicas de aproximación, en la siguiente sección discutiremos una de ellas conocida como "interpolación".

2.5 EXTENSIONES PARA ALTA CONCENTRACIÓN DE INCLUSIONES.

Como mencionamos anteriormente el problema de la alta concentración de inclusiones no es fácil de tratar y su complejidad depende mucho de la geometría usada. Para la geometría elíptica es posible obtener una expresión analítica cuando la inclusión es hueca ($\sigma_1 = 0$), desarrollando un modelo semiempírico que cumpla con las propiedades de percolación del sistema. Si la inclusión no es hueca entonces el problema se complica más y sólo para círculos se han obtenido fórmulas interpoladas. Estos temas los discutiremos a continuación

2.5.1 FORMULA DE INTERPOLACIÓN PARA ELIPSES HUECAS.

El fenómeno de percolación se estudia en relación con una cantidad p_c conocida como *límite de percolación*. Este se define como la fracción de área (o de volumen si estamos en tres dimensiones) que queda en el material cuando la conductividad efectiva se hace cero por efecto de los huecos existentes. Cuando la fracción de área es mayor que p_c el sistema si conduce y si es menor, no.

El límite de percolación es una cantidad universal cuando las inclusiones son idénticas y depende únicamente de la geometría de la inclusión. Cuando las inclusiones son circulares (Xia et al. 1988)

$$p_c = 0.33 \pm 0.02. \quad (2.116)$$

Este valor se calculó mediante una simulación numérica del sistema, para diferentes distribuciones de círculos, por eso sólo puede determinarse con un margen de error.

Cuando las inclusiones son elípticas, el valor de p_c depende de la forma de la elipse, es decir de la razón b/a , con b y a los semiejes menor y mayor de la elipse respectivamente. Esta dependencia nuevamente sólo puede calcularse de manera estadística y por medio de simulaciones numéricas. Xia et al. (1988), encontraron una expresión ajustada para p_c en función de b/a mediante un estudio numérico del problema:

$$p_c(y) = \frac{1 + 4y}{19 + 4y}, \quad (2.117)$$

donde $y = b/a + a/b$. Este resultado recupera el límite de círculos $p_c(2) = .33$ y a la vez predice que el sistema percola más rápidamente mientras más agudas sean las elipses.

Una fórmula de interpolación es una expresión para la conductividad efectiva promedio $\bar{\sigma}$, tal que reproduzca los límites de percolación cuando $\bar{\sigma}$ tienda a cero. La expresión matemática puede suponerse mediante diferentes tipos de relaciones; para el caso que estamos analizando Xia et al. (1988), propone una expresión algebraica de la forma

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} = \left(1 + \alpha f + \beta f^2\right)^t, \quad (2.118)$$

donde f es la fracción de área ocupada por las elipses y α , β y t son parámetros para ajustar los límites cuando $f \rightarrow 0$ y cuando $f \rightarrow f_c = 1 - p_c$:

1. Cuando $f \rightarrow 0$ es el caso en que tenemos baja concentración de elipses y por tanto se debe verificar la ecuación 2.114 con $\sigma_1 = 0$:

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} = 1 - f \frac{2}{1 - \left(\frac{1-b/a}{1+b/a}\right)^2} + O(f^2). \quad (2.119)$$

2. Cuando $f \rightarrow f_c$ es de esperarse que

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} \sim (p - p_c)^t \quad (2.120)$$

con $p = 1 - f$, para que sea cero en el límite de percolación.

Omitiendo el algebra involucrada, la ecuación 2.118 ajustada a los límites 2.119 y 2.120 queda

$$\left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0}\right)^{1/t} = 1 - f \frac{(2+y)}{2t} + f^2 \frac{(19+4y)[9(2+y) - (19+4y)t]}{324t}, \quad (2.121)$$

donde se usó la ecuación 2.117 para eliminar p_c . Este resultado coincide con el reportado por Xia et al. (1988), donde se reporta que el parámetro t libre se ajustado en el límite de percolación toma el valor $t = 1.3$.

La ecuación 2.121 es válida en todo el rango de f y reproduce a todos los límites que hemos ido mencionando en el desarrollo del capítulo. Sin embargo, está restringida solamente cuando

muestra inclusión es un hueco. Hallar una fórmula para inclusiones conductoras es un proceso mucho más complicado, sin embargo es posible realizarlo para una geometría circular. Esto lo comentaremos en la siguiente sección.

2.5.2 FORMULA DE INTERPOLACION PARA INCLUSIONES CONDUCTORAS CIRCULARES.

En la sección 4.2 encontramos que usando el teorema de reciprocidad es posible hallar a primer orden la solución a la conductividad efectiva de manera muy simple. Esta idea es posible extenderla a segundo orden para encontrar una expresión más exacta. La expansión en f de la conductividad efectiva puede expresarse ahora por

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} = 1 + \gamma G(\gamma) f + I(\gamma) f^2 + O(f^3), \quad (2.122)$$

donde la función $I(\gamma)$ esta sujeta a cumplir con el teorema de reciprocidad, por tanto ahora tenemos que hacer cero el término de segundo orden en f de la expansión 2.99 de tal manera que

$$I(\gamma) + I(-\gamma) - \gamma^2 G^2(\gamma) = 0. \quad (2.123)$$

Esta ecuación nos permite establecer una nueva separación para $I(\gamma)$, pues la relación anterior se cumple si proponemos una función $F(\gamma)$ impar tal que

$$I(\gamma) = \gamma^2 F(\gamma) + \frac{1}{2} \gamma^2 G^2(\gamma). \quad (2.124)$$

Resumiendo a segundo orden la conductividad efectiva de un sistema con simetría cilíndrica tiene una expansión

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} = 1 + \gamma G(\gamma) f + \frac{1}{2} \gamma^2 G^2(\gamma) f^2 + \gamma^2 F(\gamma) f^2 + O(f^3), \quad (2.125)$$

con $G(\gamma)$ una función par de una sola variable y $F(\gamma)$ una función impar.

La determinación de $F(\gamma)$ no es tan sencilla como la de $G(\gamma)$, es necesario considerar que las inclusiones interactúan por pares. Para esto se puede suponer que el sistema se forma por parejas de inclusiones idénticas, separadas una distancia R y con radio a , al aplicarle un campo

externo E_0 se induce un momento dipolar en el par. Para esta situación Thorpe et al. (1993), encontraron que:

$$F(\gamma) = \frac{A}{E_0 a^3 \gamma^2} \int_{2a}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} p_{2r+1} R^r dR, \quad (2.126)$$

donde p_n es la magnitud del momento dipolar del n -ésimo par. Para dos inclusiones es posible determinar el momento dipolar (Binns et al. 1973), pero como veremos a continuación no es imprescindible.

La función $F(\gamma)$ puede ser conocida numéricamente y por tanto acepta una fórmula interpolada la cual ha sido calculada por Djordjevic et al. 1994 y tiene la forma

$$F(\gamma) = \frac{2\gamma}{3} (1 - c\gamma^2)^b \quad (2.127)$$

con $b = 0.1850$ y $c = 0.4515$. De esta forma la expansión 2.125 toma la forma explícita

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} = 1 + 2\gamma J + 2\gamma^2 J^2 + \frac{2\gamma^3}{3} (1 - c\gamma^2)^b J^2 + O(J^3). \quad (2.128)$$

Esta expansión coincide a orden dos con la serie de potencias de J de

$$\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} = \frac{1}{1 - \frac{2\gamma J}{1 + \gamma J [1 - \frac{1}{3} F(\gamma)]}}, \quad (2.129)$$

por lo que es razonable utilizarla en su lugar. Esta última ecuación es reportada por Thorpe et al. (1994), y constituye una aproximación de orden superior al problema real.

Las propiedades de los modelos discentos y su aplicación a películas delgadas depositadas por técnicas químicas son los temas que constituyen al siguiente capítulo.

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL MODELO BIDIMENSIONAL.

3.1 PROPIEDADES GENERALES DE LA CONDUCTIVIDAD EFECTIVA

En el capítulo anterior encontramos un conjunto de ecuaciones compatibles con el modelo de inclusiones elípticas. Sin embargo, aún no hemos analizado sus propiedades, de esto nos ocupamos en este capítulo. Además, ajustamos estas expresiones a datos experimentales de conductividad efectiva en películas delgadas depositadas por métodos químicos. Para ello es útil reescribir las ecuaciones citadas en términos de tres parámetros adimensionales que proporcionan toda la información necesaria, estos son

$$\gamma = \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + \sigma_0}, \quad (3.1)$$

$$S = \frac{a - b}{a + b}, \quad (3.2)$$

y

$$\Sigma = \frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0}. \quad (3.3)$$

En γ se encuentra contenida la información de la respuesta eléctrica de las componentes, mientras que S depende únicamente de la forma de la elipse, es decir de la geometría, no de su área. La información del área se encuentra contenida en la fracción de área f . Dada su naturaleza, Σ puede considerarse como una función de tres variables independientes f , S y γ , para simplificar el análisis. Por definición la variable f se encuentra acotada en el intervalo $[0, 1]$, además las relaciones 3.1 y 3.2 determinan que γ permanezca en $(-1, 1)$ y S en $[0, 1]$. Es posible distinguir diferentes casos especiales para γ y S , los cuales enumeramos a continuación:

- Si $\gamma = 0$ estamos en el caso en que la inclusión conduce igual que el medio que la contiene. Es decir no hay dispersión.
- Si $\gamma \rightarrow 1$ entonces la inclusión es superconductora pues se obtiene cuando $\sigma_0/\sigma_1 \rightarrow 0$.
- Si $\gamma \rightarrow -1$ entonces la inclusión es un aislante ideal o hueco, correspondiente al límite $\sigma_1 \rightarrow 0$.
- Si $S = 0$ entonces las inclusiones son circulares, es decir, $a = b$.
- Si $S \rightarrow 1$ las inclusiones tienden ser agujas, ya que $b/a \rightarrow 0$.

Para cada modelo expuesto en el capítulo anterior, las ecuaciones de conductividad efectiva Σ (donde el subíndice sólo marca cada caso para distinguirlos) se pueden reescribir en función de γ, S y f como:

1. Para un sistema de inclusiones elípticas orientadas en dirección del campo, distribuidas en una red periódica

$$\Sigma_1 = 1 + 2f \frac{\gamma}{1 + \gamma S} \quad (3.4)$$

2. Para un sistema con inclusiones elípticas distribuidas al azar y con orientaciones arbitrarias a primer orden en f ,

$$\Sigma_2 = 1 + 2f \frac{\gamma}{1 - S^2 \gamma^2} \quad (3.5)$$

3. Para un sistema de inclusiones elípticas aislantes distribuidas al azar, con orientaciones

aleatorias

$$\Sigma_3 = \left(1 - 2 \frac{f}{l(1-S^2)} - \frac{1}{324} f^2 \frac{(11S^2 - 27)(11S^2 l - 27l + 36)}{l(1-S^2)^2} \right)^l. \quad (3.6)$$

4. Para un sistema de inclusiones circulares distribuidas al azar, conductivas y a segundo orden en f ,

$$\Sigma_4 = 1 + 2\gamma f + 2\gamma^2 f^2 + \frac{2\gamma^3}{3} f^2 \left(1 - 0.4515\gamma^2 \right)^{0.185}. \quad (3.7)$$

5. Para un sistema de inclusiones circulares distribuidas al azar, conductivas y a un orden superior en f ,

$$\Sigma_5 = \frac{1}{1 - \frac{2\gamma f}{1 + \gamma f \left(1 - \frac{2}{3} (1 - 0.4515\gamma^2)^{0.185} \right)}}. \quad (3.8)$$

Expuestas estas definiciones, pasemos a comparar su comportamiento con respecto a los parámetros citados.

3.2 PROPIEDADES DE LAS ECUACIONES DE DISEÑO.

El parámetro determinante es sin duda la f , pues los modelos se han construido restringiendo su orden de magnitud. Por tanto, es muy importante analizar la relación funcional existente con la respuesta efectiva Σ , y de esta forma conocer cuando los resultados son aceptables físicamente y cuando no.

En primer término, tenemos que tomar en cuenta que no todas las ecuaciones son comparables entre sí pues describen diferentes límites. Las ecuaciones 3.4 y 3.5 permiten conectar tanto las propiedades de respuesta en γ como las características geométricas en S . Por otra parte la ecuación 3.6 únicamente vale para $\gamma = -1$ es decir para Inecos. Las relaciones 3.7 y 3.8 funcionan en el límite $S = 0$, permitiendo variar la respuesta de los componentes.

Lo anterior permite establecer que:

- Las ecuaciones 3.7 y 3.8 sólo pueden compararse con 3.4 y 3.5 en el límite de círculos.
- La ecuación 3.6 sólo puede compararse con 3.4 y 3.5 en el límite de elipses aislantes.

3.2.1 INCLUSIONES ELÍPTICAS AISLANTES.

En el límite de las inclusiones elípticas aislantes podemos encontrar la variación de Σ respecto a f para diferentes formas de la elipse. La figura 3-1 muestra esta relación para tres valores distintos de la razón b/a . El caso (A) corresponde a círculos. En él fue posible comparar todas las ecuaciones mencionadas, se etiquetó con Σ_2 la curva correspondiente al caso i -ésimo mencionado en la primera parte del capítulo. Sabemos que la fórmula físicamente correcta es la Σ_3 pues corresponde a la fórmula interpolada (ecuación 3.6), construida para reproducir la percolación de círculos huecos. Los demás modelos no ajustan correctamente a este límite e incluso la aproximación dada por la ecuación 3.7 y contenida en la curva marcada por Σ_4 no predice la percolación. Evidentemente esta ecuación no puede tomarse en cuenta en este límite.

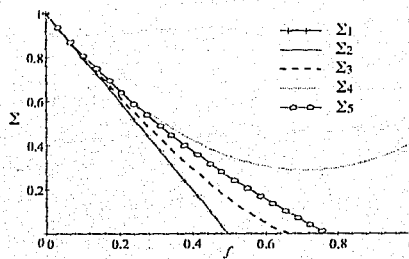
En las gráficas 3-1 (B) y (C) encontramos el caso de elipses con razón $b/a = 1/3$ y $1/30$ respectivamente. En ellas podemos destacar que la ecuación 3.4 representada por Σ_1 difiere considerablemente del límite correcto para elipses aleatorias contenido en Σ_3 . El orden presente en el sistema periódico descrito por la ecuación 3.5 hace que el sistema percole antes que el modelo desordenado. Sin embargo, este modelo supone fracciones de área pequeñas y por tanto lejanas al efecto de percolación. Entonces el rango de aplicabilidad parece ser mucho menor que el rango para el modelo desordenado a primer orden.

El límite de inclusiones circulares aislantes a bajas fracciones de área es común a todos los modelos, mientras que el modelo periódico es siempre cualitativamente distinto al modelo desordenado en el caso de elipses aislantes. Idealizar al sistema desordenado mediante un sistema periódico nos haría tener errores muy grandes, aún en el límite de bajas fracciones de área.

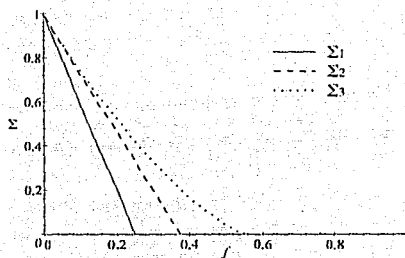
3.2.2 INCLUSIONES CIRCULARES CONDUCTIVAS.

En el caso de inclusiones circulares conductoras, al fijar la forma ($S = 0$), conviene presentar curvas de respuesta efectiva respecto a fracción de área f para diferentes razones de conducción σ_0/σ_1 . Esto es lo que se presenta en la figura 3-2, donde comparamos las ecuaciones 3.5 (Σ_2), 3.7 (Σ_4) y 3.8 (Σ_6).

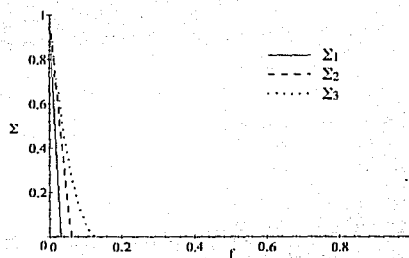
En la figura 3-2(A) podemos observar algo interesante. Físicamente estamos en el caso en que las inclusiones son superconductoras, por lo cual es de esperarse que en el límite de



(A)



(B)



(C)

Figura 3-1: Respuesta de la conductividad efectiva en función de f para diferentes razones de aspecto b/a . (A) $b/a = 1$. (B) $b/a = 1/3$. (C) $b/a = 1/30$.

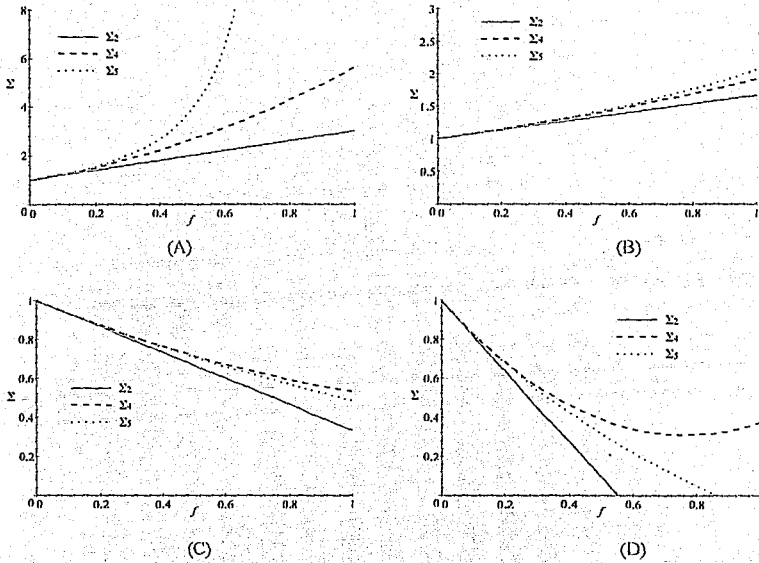


Figura 3-2: Respuesta de la conductividad efectiva para diferentes razones de respuesta σ_0/σ_1 . (A) $\sigma_0/\sigma_1 \rightarrow 0$ ó $\gamma = 1$. (B) $\sigma_0/\sigma_1 = 1/2$. (C) $\sigma_0/\sigma_1 = 2$. (D) $\sigma_0/\sigma_1 = 20$.

percolación la conducción efectiva Σ aumente más allá de toda cota. Sin embargo únicamente la curva Σ_5 es capaz de predecir éste comportamiento, los otros dos modelos fallan. Esto nos dice que si queremos modelar inclusiones muy conductivas la ecuación 3.8 es la mejor aproximación. Para inclusiones poco dispersoras, es decir con conductividad del mismo orden de magnitud que el medio receptor, las curvas Σ_4 y Σ_5 son muy aproximadas entre sí, únicamente se separan al acercarse al límite de percolación $f_c = 0.66$, como se muestra en los casos (B) y (C).

Cuando las inclusiones son muy resistivas (caso (D)), nos encontramos con una limitación: las curvas Σ_2 y Σ_5 predicen percolación, es decir existe un valor de f para el cual el sistema deja de conducir. Este resultado no es aceptable porque cuando las inclusiones ocupan toda el área la conductividad efectiva debe coincidir con la de la inclusión. Por otra parte la curva Σ_4 es la única que no muestra percolación pero tampoco predice el orden de magnitud de la conductividad efectiva cuando $f = 1$. De hecho un buen resultado debe reproducir que en el límite $f = 1$, la conductividad efectiva sea igual a σ_1 . Esto nos alerta a utilizar con reserva las tres aproximaciones en cuando f se encuentra entre f_c y 1. En este rango, la curva descrita por Σ_5 es la más aproximada de las tres, siempre que la cortemos cuando $\Sigma = \sigma_1/\sigma_0$, para no permitir que continúe decreciendo. Esto se puede sustentar debido a que el corte de la conductividad no es aceptable antes de alcanzar el límite de percolación (curva Σ_2) y por otro lado, un comportamiento sin corte no es plausible (curva Σ_3).

3.3 APLICACIONES A PELICULAS DELGADAS

Para poder utilizar la ecuación de conductividad efectiva como ecuación de diseño es necesario probar si es aplicable a los sistemas que tratamos de modelar. Al hacerlo será posible establecer las posibilidades y las limitaciones de la teoría que hemos desarrollado. Con este objetivo analicemos resultados experimentales de películas delgadas desde la perspectiva que hemos presentado.

Es necesario comenzar por establecer la técnica de cálculo de la fracción de área ocupada por las inclusiones. Hay que tomar en cuenta que experimentalmente sólo se observa una porción pequeña del área total y por tanto es necesario suponer que es suficientemente representativa y que los cálculos tomados en esa región se pueden extrapolar a toda la muestra.

3.3.1 EL CÁLCULO DE LA FRACCIÓN DE ÁREA

El cálculo de la fracción de área implica un pequeño detalle que aún no se ha discutido, que es la posibilidad del traslape entre dos inclusiones. En principio esta posibilidad es pequeña cuando estamos aproximando a primer orden en f , pero no lo es a órdenes superiores.

Se ha encontrado que cuando el sistema de inclusiones es aleatorio y con un gran número de inclusiones la fracción de área ocupada es independiente de la forma (Xia, 1988), siempre y cuando las inclusiones sean idénticas. Cuando hay traslape, el aumento en el número de inclusiones puede aportar diferentes valores de área, de hecho permite obtener cualquier cantidad en un continuo acotado por cero y el valor del área de la inclusión. Entonces es posible considerar a la densidad de inclusiones por unidad de área n y a la fracción de área ocupada por las elipses f , como variables continuas.

Si definimos la fracción de área no ocupada por las inclusiones por p , entonces es posible establecer que cuando aumentamos la densidad de inclusiones de n a $n + dn$, entonces el área restante es $pA_t A_1 dn$, y al mismo tiempo $pA_t - (p + dp) A_t$, donde A_t es el área total de la muestra y A_1 el área de la inclusión. De esta manera obtenemos que

$$pA_t A_1 dn = pA_t - (p + dp) A_t, \quad (3.9)$$

es decir

$$\frac{dp}{p} = -A_1 dn. \quad (3.10)$$

Esta ecuación permite obtener una expresión para p de manera que

$$p = e^{-A_1 n}, \quad (3.11)$$

la cual satisface las condiciones esperadas pues si $n = 0$, entonces $p = 1$, y si $n \rightarrow \infty$ entonces $p \rightarrow 0$. Finalmente tenemos que

$$f = 1 - p = 1 - e^{-A_1 n}. \quad (3.12)$$

Esta es la manera correcta de determinar f y es la que emplearemos en las diferentes

aplicaciones que veremos más adelante.

3.3.2 EL ZnO DEPOSITADO POR ASCIR.

El caso del ZnO depositado por ASCIR que se discutió en el capítulo 1, representa un conjunto de medidas típico, para la caracterización eléctrica de una película delgada. No se tiene reportado un estudio morfológico más allá del presentado en la sección 1.3.3, esto implica que tenemos un desconocimiento de los parámetros geométricos S y f . Asimismo para considerar a la película como un sistema de dos componentes es necesario conocer la respuesta de la inclusión, la cual únicamente podemos suponerla. En otras palabras γ no está totalmente determinado. El único conocimiento que podemos usar razonablemente es que la película está formada en base a un monocristal de manera que podemos determinar σ_0 asociándole un valor en el rango reportado en la sección 1.3.2, esto es entre 0.1 y 5 $(\Omega cm)^{-1}$.

Aparentemente esta carencia de información impide que la ecuación tenga utilidad en este caso. Sin embargo, veremos cómo puede aportar información interesante. La conductividad efectiva de las muestras es independiente del parámetro fundamental de depósito, el cual es el número de ciclos adsorción reacción, y se sitúa del orden de $10^{-8} (\Omega cm)^{-1}$, esto implica que el cociente de la conductividad de la película y del monocristal es del mismo orden.

Si consideramos a la ecuación 3.5 como una función de tres variables

$$\Sigma = \Sigma(f, \gamma, S),$$

entonces para valores de f fijos la función define una sábana en un espacio tridimensional. Es interesante visualizar que forma tiene esta curva y cómo varía con f . Las figuras 3-3 a 3-5 muestran esta situación, para $f = 0.01, 0.1$ y 0.2 . En ellas observamos una característica común: cuando Σ es muy pequeño el conjunto de soluciones posibles para γ y S se aproximan a -1 y 1 respectivamente. Esto significa que $\sigma_0 \gg \sigma_1$ y $b \gg a$, es decir tenemos inclusiones muy resistivas y con forma de agujas. También resulta evidente que mientras menor es la fracción de área ocupada por las elipses nos acercamos más al límite mencionado. Además en este límite coinciden todos los modelos discutidos en la sección anterior, por tanto en todas las aproximaciones realizadas la información extraída es la misma.

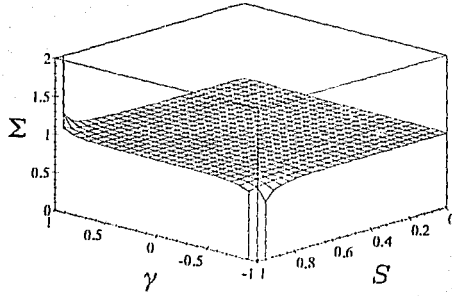


Figura 3-3: Representación de Σ como función de γ y S , para $f = 0.01$.

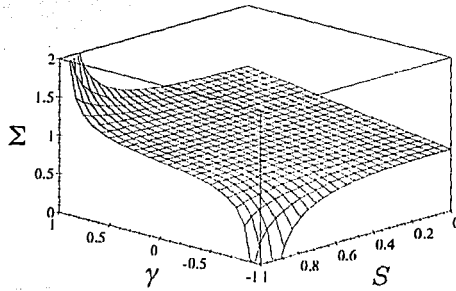


Figura 3-4: Representación de Σ como función de γ y S , para $f = 0.1$.

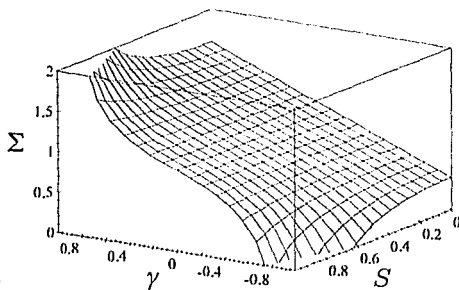


Figura 3-5: Representación de Σ como función de γ y S , para $f = 0.2$.

Este resultado sí tiene trascendencia, pues las fotografías de la figura 1-6 (Robles, 1991), indican que las inhomogeneidades no ocupan fracciones de área grandes y el modelo establece precisamente que debe haber grietas distribuidas al azar sobre la película, conteniendo material poco conductivo. La presencia de grietas es físicamente aceptable dada las características del depósito, tanto por la estructura policristalina, como por llevarse a efecto una reacción a dos diferentes temperaturas. Este es un ejemplo donde la comparación de la teoría con el experimento nos puede dar información sobre la estructura del material. En este sentido la ecuación de diseño nos ha permitido interpretar los resultados. Pasemos ahora a analizar otros procedimientos de depósito químico.

3.3.3 EL ZnO DEPOSITADO POR ROCIO PIROLITICO.

En contraparte al ejemplo anterior, podemos aplicar el modelo a un depósito que cuenta con más información morfológica disponible. En el capítulo 1, citamos el trabajo de Aranovich et al. (1979), en el cual se presentan películas delgadas de ZnO depositado por rocío pirolítico. En él se realizaron microscopías ópticas y electrónicas que permiten visualizar la geometría de las inhomogeneidades. Su forma es evidentemente circular, por lo que estamos en el límite $S = 0$. Sin embargo es necesario tomar en cuenta que los círculos no presentan el mismo radio lo, cual contradice un supuesto fundamental del modelo. Entonces para aplicarlo es necesario definir un radio promedio antes de realizar cualquier cálculo. Asimismo, también es necesario

suponer que el material es estadísticamente homogéneo. Es decir, que este radio no cambia al cambiar la muestra y la distribución de círculos es completamente aleatoria. Considerando que el área fotografiada presentada en las figuras 1-4 y 1-5 (Aranovich et al. 1979) es una muestra representativa, podemos calcular de manera directa el radio promedio de las inclusiones para cada caso presentado y evaluar la fracción de área ocupada por las inclusiones con ayuda de la expresión 3.12. La siguiente tabla presenta los valores de f calculados junto con las conductividades efectivas reportadas y los parámetros de depósito (temperatura de sustrato y flujo de solución):

Tabla 3.1

Muestra	f	$\bar{\sigma}$ (Ωcm) ⁻¹
360°C, 9.6 l/min	0.526	0.052
360°C, 10.6 l/min	0.561	0.033
420°C, 8.6 l/min	0.447	0.081
420°C, 9.6 l/min	0.405	0.080
420°C, 10.6 l/min	0.361	0.079

De esta forma si usamos como modelo a la ecuación 3.5, aparecen únicamente σ_0 y σ_1 como parámetros libres. A σ_0 podríamos asignarle un valor del orden citado en el ejemplo anterior para el ZnO cristalino; sin embargo puede ser de más utilidad dejarlo libre y buscar el conjunto de valores de σ_0 y σ_1 que conecten la teoría con la forma del sistema real.

Dado $\bar{\sigma}$ y f , y tomando $S = 0$, podemos escribir a σ_1 como función exclusivamente de σ_0 , despejando la ecuación 3.5

$$\sigma_1(\sigma_0) = \frac{\sigma_0 [(1 - 2f)\sigma_0 - \bar{\sigma}]}{\bar{\sigma} - \sigma_0(1 + 2f)} \quad (3.13)$$

La figura 3-6 muestra la gráfica de $\sigma_1(\sigma_0)$ para cada uno de las muestras citadas en la tabla 3.1. Esta gráfica nos permite extraer la siguiente información:

1. Todas las muestras aceptan valores de σ_0 en algún intervalo comprendido entre 0.1 y 5 (Ωcm)⁻¹, lo cual significa que es razonable considerar al sistema como un monocristal ZnO con inclusiones circulares.

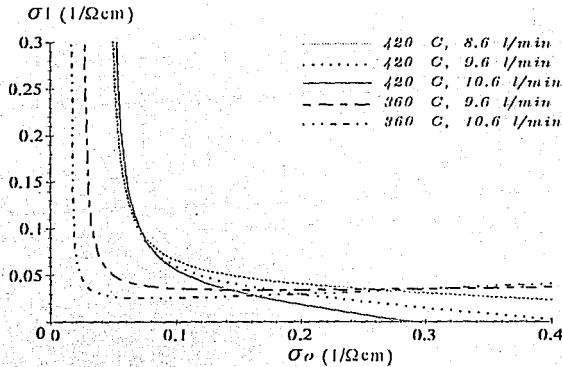


Figura 3-6: Soluciones posibles de σ_0 y σ_1 para las películas de ZnO depositadas por rocío pirolítico

2. Es posible definir un intervalo para σ_0 en el cual todas las muestras pueden ajustarse a la ecuación efectiva, este va aproximadamente 0.05 a $0.3 (\Omega cm)^{-1}$. En otras palabras, es posible suponer que todas las muestras están constituidas por el mismo cristal y únicamente cambia la conductividad de las inclusiones. Esto es razonable más no necesario, pues puede haber diferencias estructurales, sobre todo por haberse producido a diferentes temperaturas.
3. Hay una diferencia cualitativa entre los conjuntos solución de las muestras producidas a 360 y $420^\circ C$. Mientras que las primeras definen una función creciente a partir de un valor de σ_0 del orden de $0.1 (\Omega cm)^{-1}$, en el segundo caso son monótonamente decrecientes. Esta diferencia parece estar determinada por la temperatura del sustrato al momento del depósito. Es muy aventurado dar una explicación a esta característica pues podemos notar que la f toma valores cercanos al límite de percolación, por lo cual la fórmula que utilizamos puede presentar errores considerables. Más adelante ampliaremos esta discusión

La información anterior no implica la validez del modelo sin embargo hay algunas características físicas que nos permiten ser optimistas para su aplicación general. La primera es que

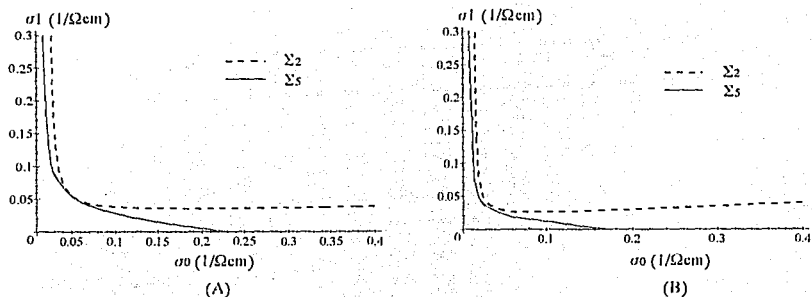


Figura 3-7: Ajustes posibles a las ecuaciones 3.5 (Σ_2) y 3.8 (Σ_5) para las películas depositadas a 360°C . (A) Flujo 9.6 l/min. (B) Flujo 10.6 l/min.

sabemos (Araniovič et. al 1979) que en las inhomogeneidades hay mayor concentración de cloro. Éste puede incorporarse en la red de ZnO como impureza sustitucional, de tal manera que aparece una aportación de carga libre que incrementa la conductividad. En otras palabras esperamos que la conductividad de las inclusiones σ_1 sea mayor que σ_0 , lo cual puede efectivamente predecir el modelo para algún rango de σ_0 .

Si ahora tratamos de ajustar la fórmula de interpolación 3.8 para obtener otra curva de soluciones posibles, nos encontramos con la situación de las figuras 3-7 y 3-8. En estas curvas se encuentran comparados ambos ajustes con la idea de extraer la mayor información posible.

La nueva comparación aporta nuevos elementos. El aparente cambio cualitativo en la forma de las soluciones cuando se usa la ecuación 3.5, desaparece al utilizar la fórmula 3.8. Lo que sucede es que para fracciones de área del orden de 0.5 la aplicación de una fórmula de primer orden ya no es posible. Por otra parte, el intervalo de σ_0 para el cual se puede ajustar, ahora está acotado en todos los casos, además su cota inferior es más pequeña que en los cálculos iniciales. Lo que nos dice es que es posible tener como película un ZnO muy poco conductivo, quizás por efecto de fronteras de grano, e inclusiones de mucho mayor conductividad que, como dijimos anteriormente, es lo que se espera físicamente.

Lo que hemos encontrado es que la aplicación de un modelo como el propuesto a un estudio experimental con las características citadas es razonable. Realizar un estudio morfológico para

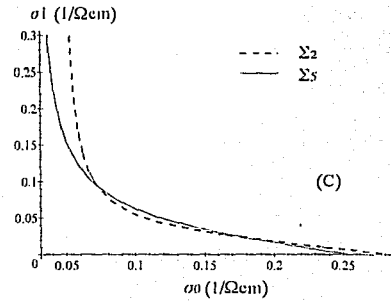
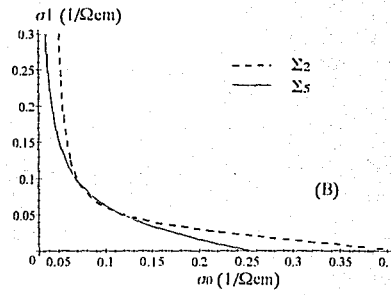
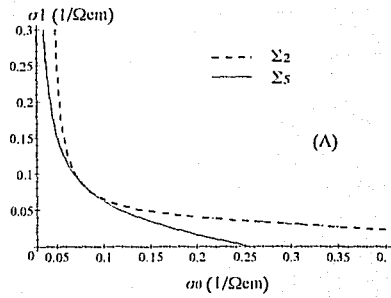


Figura 3-8: Ajustes posibles a las ecuaciones 3.5 (Σ_2) y 3.8 (Σ_5) para las películas depositadas a 420°C . (A) Flujo 8.6 l/min. (B) Flujo 9.6 l/min. (C) Flujo 10.6 l/min.

un número mayor de muestras puede permitir tanto el ajuste del modelo como la optimización a priori de las muestras. Esto es correlacionando los parámetros de depósito con los parámetros geométricos y maximizando la relación obtenida. En el caso que hemos estado discutiendo este cálculo no es posible pues el número de muestras cuya morfología conocemos es muy pequeño como para aplicar una estadística de correlación entre la temperatura del sustrato, el flujo de solución y los parámetros geométricos.

Pasemos a discutir las películas morfológicamente más complicadas, que hemos mencionado en nuestro trabajo, el CdS depositado por baño químico.

3.3.4 EL CdS DEPOSITADO POR BAÑO QUIMICO.

En este punto trataremos tal vez el caso más complicado de los tres presentados en el capítulo I, dada la geometría tan peculiar de sus imperfecciones. El primer problema es definir qué valor vamos a asociarle a σ_0 , es decir como vamos a suponer que la película se encuentra constituida. Análogamente que en los casos anteriores, podemos suponer que la película es un monocristal de CdS con inclusiones circulares con conductividad distinta, en lugar de las partículas adheridas. Hay que tener en cuenta que es una idealización bastante fuerte, pero podemos analizar que nos dice el modelo.

Encontrar un rango de valores de conductividad de cristales de CdS en la literatura no es fácil; sin embargo, en el capítulo I mencionamos un valor obtenido para un cristal de muy alta pureza, reportando un valor del orden de $10^{-18} (\Omega cm)^{-1}$. Tomemos como referencia un trabajo de Nair et al. (1988), donde se reportan películas depositadas por baño químico con diferentes tiempos y temperaturas de depósito. Desde un punto de vista mesoscópico (es decir desde el punto de vista de un microscopio óptico), las películas presentan inclusiones circulares adheridas a la superficie. La fracción de área ocupada por estas circunferencias puede estimarse de la misma manera en que se hizo en el ejemplo anterior. En la tabla 3.2, presentamos la fracción de área ocupada para tres diferentes muestras analizadas en la referencia citada:

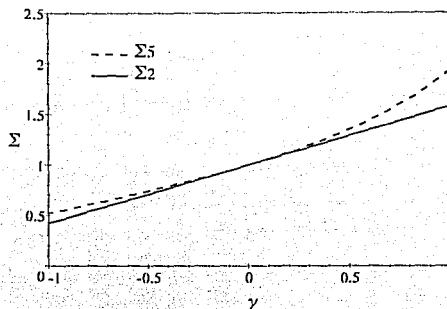


Figura 3-9: Curva de conductividad efectiva *vs* γ para una concentración de círculos $f = 0.2$, en las aproximaciones 3.5 (Σ_2) y 3.8 (Σ_5).

Tabla 3.2

Parámetros de depósito	f
28°C, 18 hrs	0.290
24°C, 18.5 hrs	0.217
18°C, 22 hrs	0.229

Como se puede observar, la fracción de área ocupada por las inclusiones en las tres muestras es prácticamente la misma. La conductividad efectiva en oscuridad de las mismas fue estimada del orden $10^{-8} (\Omega cm)^{-1}$ para las tres muestras. Esto implica con las consideraciones anteriores que la razón entre la conductividad efectiva y la conductividad del cristal es del orden de 10^{10} .

Si sustituimos un valor de $f \simeq 0.2$, y un factor de forma $S = 0$ suponiendo que son círculos, podemos generar mediante las ecuaciones 3.5 y 3.8 una gráfica de γ *vs* Σ , la cual podemos apreciar en la figura 3-9. En ella notamos que es imposible obtener un cociente $\Sigma \sim 10^{10}$ con estos parámetros ni siquiera colocando inclusiones superconductoras ($\gamma = 1$), límite que no es razonable suponer dado que se sabe que las inclusiones son partículas organometálicas muy resistivas (Sebastian et al. 1993).

Podemos explicar esta incompatibilidad de nuestro modelo con las medidas experimentales con varios argumentos:

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

1. La suposición de que el material está constituido por un cristal muy puro no es correcta.
2. No es buena aproximación idealizar la geometría de las inclusiones por medio de círculos. Como apreciamos en la microscopías del capítulo I su forma es mucho más complicada.
3. El sistema probablemente debe considerarse como de tres o más componentes con diferentes geometrías. Situación que es muy difícil de analizar teóricamente.

Sin duda las películas de CdS son muy representativas de las características morfológicas de los depósitos químicos, la conclusión que debemos sacar de este ejemplo tiene que ver con el cuidado que se debe tener al aplicar un modelo simplificado a la realidad.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos discutido desde un punto de vista teórico el transporte de carga en un sistema de dos componentes, modelado por medio de inclusiones con geometría cilíndrica elíptica. Comparamos diferentes aproximaciones a la conductividad eléctrica de este sistema, para finalmente evaluar su concordancia con el transporte eléctrico de las películas delgadas depositas químicamente.

Es de notar que nuestro modelo debe ajustarse a los diferentes límites físicos. Las fórmulas para la conductividad efectiva se encuentran restringidas a diferentes rangos de los parámetros f , γ y S , los cuales examinamos. Por tanto su aplicación debe hacerse de manera selectiva y estableciendo previamente el rango en que se utilizará el modelo.

En lo que respecta al desarrollo teórico podemos enfatizar los siguientes puntos:

1. Es posible la obtención de expresiones analíticas aproximadas para la conductividad efectiva de un sistema de inclusiones elípticas, por diferentes técnicas.
2. La técnica del promedio volumétrico aplicada al modelo de inclusiones elípticas periódicas permite recuperar resultados analíticos esperados a bajas concentraciones, lo cual comprueba que esta correctamente formulada. Sin embargo, obtener resultados analíticos para concentraciones cerca de la percolación es imposible, el problema se vuelve numérico. Esto la coloca en desventaja frente a las técnicas de interpolación de fórmulas. Por otra parte, atacar el problema del sistema de inclusiones distribuidas al azar no está al alcance de esta técnica, al menos con la formulación desarrollada hasta la fecha.
3. La aplicación del teorema de reciprocidad al cálculo de la conductividad efectiva es una herramienta excelente, por su sencillez, para obtener aproximaciones a primero y segundo orden.
4. La construcción de fórmulas de interpolación constituye una alternativa viable para obtener expresiones analíticas aproximadas de la conductividad efectiva real, la cual es muy di-

fácil de evaluar considerando todas las posibles fracciones de área ocupada e incluso la probabilidad del traslape.

En cuanto a la aplicación del modelo bidimensional de inclusiones elípticas a películas delgadas depositadas por técnicas químicas, podemos decir:

1. El modelo de inclusiones elípticas permite explicar y reproducir las características físicas del ZnO, tanto depositado por ASCR, como el obtenido por rocío pirolítico. En este último caso la cantidad de datos experimentales permite demostrar que el modelo es aplicable considerando al material como una película de ZnO cristalino con inclusiones circulares de diferente conductividad.
2. Los parámetros de depósito pueden relacionarse con las características geométricas del sistema, sin embargo, la información que usualmente se encuentra en la literatura solamente incluye la morfología de muestras representativas. Esta información no basta para realizar una correlación estadísticamente fundamentada. Es necesario plantear experimentos enfocados a realizar esta correlación para aplicar el modelo al diseño del material.
3. En el proceso de caracterización de películas delgadas para su aplicación en Energía Solar pocas veces se reportan estudios sistemáticos de la conductividad eléctrica, esto por la dificultad que tiene el medir el espesor de las películas. En su lugar se suele reportar la resistencia de cuadro y su variación respecto a diferentes parámetros. La resistencia de cuadro se puede conectar con la conductividad efectiva mediante el conocimiento de un espesor efectivo de la película, pero estos valores no siempre se reportan. Esto constituye una limitación para un estudio teórico como el que proponemos, es necesario vincularse más con los procesos experimentales para lograr definir técnicas de diseño óptimas.
4. La elección de las conductividades del material receptor σ_0 y de la inclusión σ_1 no es fácil. En el caso del ZnO considerar al material receptor como un cristal, fue posible porque existe una gran cantidad de medidas disponibles en la literatura. La conductividad de la inclusión puede considerarse como una medida indirecta realizada por el modelo, una vez que fijamos las características geométricas.

5. El CdS es un ejemplo en el cual la definición de σ_0 no es sencilla. Aunque existen medidas de la conductividad de un cristal, ésta no está tan disponible como en el ZnO. Los valores encontrados no permiten ajustar ninguna fórmula ni explicar ninguna propiedad física. La morfología del CdS es la más complicada de las que presentamos en este trabajo, también es la que menos se aproxima al modelo, las inclusiones no tienen la geometría supuesta y sólo están adheridas a la superficie. Además es posible que las propiedades de transporte eléctrico estén influenciadas por otras imperfecciones que no hemos considerado. Por tanto, requerimos un modelo con más de dos componentes y con diferentes geometrías, lo cual es mucho más complicado.

El trabajo que hemos desarrollado ha permitido lograr el objetivo planteado de manera parcial. Se logró encontrar expresiones analíticas para la conductividad efectiva del modelo de inclusiones elípticas, estas se ajustaron a datos experimentales permitiendo establecer su validez, al menos en depósitos de ZnO. Sin embargo, no fue posible aplicar las fórmulas al diseño del material. Esto fue limitado por la disposición de datos experimentales, no por el modelo. Sin embargo, el trabajo desarrollado tiene aún más alcances que los discutidos. El más importante es el hecho de que la conductividad eléctrica y la función dieléctrica obedecen el mismo problema de valores a la frontera que hemos discutido. Esto quiere decir que es posible estudiar desde un enfoque similar las propiedades ópticas de las películas que hemos discutido. Este punto lo dejamos como una alternativa futura.

Es posible establecer otras extensiones al trabajo, que se pueden enumerar como sigue:

1. Sin abandonar la simetría cilíndrica es posible cambiar la geometría de las inclusiones para considerarse inclusiones poligonales, esto podría aplicarse a algunas películas que presentan fracturas muy regulares, como es el caso de algunos depósitos electroquímicos de CuO (Narváez J. 1995).
2. Es posible modelar inclusiones esféricas, lo cual podría ser un mejor modelo para estudiar las propiedades del CdS. Sin embargo, las técnicas de interpolación se complican, pues el teorema de reciprocidad ya no es aplicable en este caso, por lo cual es necesario buscar nuevos formalismos.

3. Finalmente, puede ser interesante modelar la conductividad dinámica, es decir en función de la frecuencia del campo aplicado. Pues mediante ésta se puede estudiar el problema de la absorción óptica de las películas delgadas, la cual se mide para caracterizar a los dispositivos optoelectrónicos.

Referencias

- [1] Aranovich J. Ortiz A., Bube R. H. *J. Vac. Sci. Technol.* 16(4),(1979).
- [2] Arfken G. "Mathematical Methods for Physicists". 2nd Edition. Academic Press, N. Y. (1970).
- [3] Binns K. J., Lawrenson P. J. "Electric and Magnetic Field Problems". Pergamon Press, Oxford (1973).
- [4] Chopra K. L. , Das S. R. "Thin Films Solar Cells", Plenum Press, N.Y. and London (1983).
- [5] del Rfo J. A., Lopez de Haro M. "Hacia una ecuación de diseño para materiales selectivos de la radiación solar", Memorias de la XIV Semana Nacional de la Energía Solar de la ANES, Zacatecas Zac, Oct. 1991, Pag 64-68.
- [6] del Rfo J. A., Tagüeña-Martínez J., Ochoa-Tapia J. A. *Solid State Communications* 87(6) (1993)541-545.
- [7] Hetherington J. H., Thorpe M. F., *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 438(1992)591-604.
- [8] Howes F. A., Whitaker S., *Chem. Engng. Sci.* 40(1985)1387.
- [9] Kladis E. "Current Topics in Material Science", Volume 7. North-Holland Publishing Company (1981).
- [10] Landau L. D., Lifshitz E. M. "Electrodynamics of Continuous Media". 2nd Edition, Pergamon Press (1984).
- [11] Mendelson K. S., *J. Appl. Phys.* 46(1975)917-918.

- [12] Morse P. M., Feshbach H. "Methods of Theoretical Physics". Mc. Graw-Hill Book Company (1953).
- [13] Nair P. K., Campos J., Nair M. T. S. *Semicond. Sci. Technol.* 3(1988)134-145.
- [14] Narváez J. Comunicación personal. Laboratorio de Energía Solar-IBM-UNAM (1995).
- [15] Ochoa J. A., del Río J. A., Whitaker S. *Chem. Engng. Sci.* 48(1993)2061
- [16] Robles M. "Propiedades Ópticas y Eléctricas de Películas Delgadas de ZnO Elaboradas por SILAR", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias UNAM (1991).
- [17] Sebastian P. J., Campos J., Nair P. K., *Thin Solid Films*, 227 (1993)190-195.
- [18] Sze S.M. "Physics of Semiconductor Devices" Ed. Willey (1981).
- [19] Tagüeña-Martínez J., del Río J. A., Ochoa-Tapia J. A. *Physica A* 207(1994)163-167.
- [20] Tagüeña-Martínez J., del Río J. A., Lugo J. E., *Materials Research Society*, (1994).
- [21] Thorpe M. F. *Proc. R. Soc. Lond. A* 437(1992) 215-227.
- [22] Thorpe M. F., Djorjevic B. R., Hetherrington J. *Proceedings of ETOPIIM 3* (1993).
- [23] Whitaker S. A. *I. Ch. E. J.* 13(1967)143.
- [24] Xia W., Thorpe M. F., *Phys. Rev. A* 38(1988)2650.