



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTOS DE LAS SALES PRECURSORAS EN LAS
PELICULAS DELGADAS DE OXIDO DE ZINC
OBTENIDAS POR ROCIO QUIMICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A:

OSCAR / LOVERA CRUZ

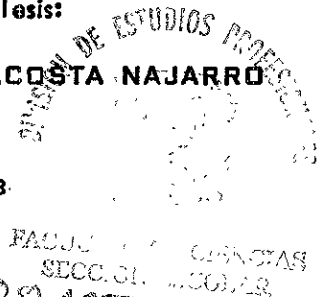


Director de Tesis:

DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



258245



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: EFECTOS DE LAS SALES PRECURSORAS EN LAS PELICULAS DELGADAS DE OXIDO DE ZINC OBTENIDAS POR ROCIO QUIMICO.

realizado por OSCAR LOVERA CRUZ

con número de cuenta - 8021082-1 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO

Propietario DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON

Propietario DR. ARTURO MALDONADO ALVAREZ

Suplente DR. ENRIQUE CAMARILLO GARCIA

Suplente ING. QUIM. AURELIA MARIA LETICIA BAÑOS LOPEZ

Consejo Departamental de Física

P. A. DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE MEXICO

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar estas paginas para agradecer grandemente a todas aquellas personas e instituciones que gentilmente me brindaron su ayuda y comprensión para realización de este trabajo.

- *A Dios.- Por prestarme la vida y darme la oportunidad de terminar este trabajo.*

*Señor delante de ti están todos mis deseos,
y mi suspiro no te es oculto*

Sal. 38:9

- *A mi País México. Por apoyarme en mi formación profesional*
 - *A mi Universidad (UNAM). Por haberme instruido y capacitado en la carrera.*
 - *Al IFUNAM, IIM (UNAM) y CINVESTAV (IPN). Por facilitarme sus instalaciones y equipos de medición.*
 - *A la Iglesia Bautista Galaad. Por su ayuda material y espiritual.*
-

■ A mis hermanos: Aurora, Amós, Gloria, Francisco, Lourdes, Laura y Marco. Por su apoyo grande e incondicional dado en todo momento.

■ A mis sinodales:

Dr. Dwigth Acosta N. Por su apoyo y dirección en la realización de este trabajo.

Dr. Juan Carlos Alonso H. Por sus valiosas críticas y sugerencias para la mejora la tesis.

Dr. Arturo Maldonado A. Por su gentileza y apoyo incondicional al dirigir y criticar varias partes de este trabajo. Así como, facilitarme la obtención de las películas delgadas.

Dr. Enrique Camarillo. Por sus sugerencias acertadas para la mejora esta tesis.

I. Quím. Leticia Baños. Por su valioso tiempo dedicado a la revisión detallada de este trabajo.

■ Al M. en C. Jaquelin Cañetas. Por su ayuda en la obtención de las fotografías de SEM.

■ Al M. en C. José Guzman. Por asesorarme en el manejo del quantimet y facilitarme el trabajo en el laboratorio.

DEDICATORIA

Dedicado con todo respeto y aprecio a:

Mis padres

Francisco Lovera Valencia

y .

Victoria Cruz de L.

ÍNDICE

ÍNDICE

	pag.
INTRODUCCIÓN	
CAPÍTULO 1	
EI OXIDO DE ZINC	
1.1.- Características estructurales, eléctricas y ópticas	2
1.2.- Usos potenciales	5
CAPÍTULO 2	
TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS	
2.1.- Clasificación de las técnicas de crecimiento de películas delgadas	7
2.2.- Técnicas físicas	8
2.2.1.- Evaporación	8
2.2.2.- Evaporación reactiva activada	9
2.2.3.- Pulverización catódica (sputtering)	9
2.2.4.- Metalizado por iones (ion planting)	10
2.3.- Técnicas químicas	10
2.3.1.- Depósito químico (CVD)	10

ÍNDICE

2.3.2.- Sol-Gel	12
2.3.3.- Rocio pirolítico	13
2.3.3.1.- características del rocío pirilítico	13
2.3.3.2-- Parámetros principales de la técnica del rocío pirolítico	17

CAPÍTULO 3

NUCLEACIÓN, CONDENSACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

3.1.- Teoría de nucleación de películas delgadas (modelo de capilaridad)	23
3.2.- Condensación y coeficiente de adherencia	30
3.3.- Crecimiento de películas delgadas	34
3.3.1.- Etapa de nucleación	35
3.3.2.- Crecimiento del cristal (granos)	36
3.3.3.- Coalescencia	38
3.3.4.- Etapa canal y crecimiento de películas continuas	40

CAPÍTULO 4

DESARROLLO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.- Detalles del proceso de obtención de películas delgadas de ZnO:In	43
4.2.- Técnicas de Caracterización	44
4.2.1.- Caracterización estructural	44
4.2.2.- Caracterización eléctrica	49

ÍNDICE

4.2.2.1.- Medición de la resistencia de cuadro	50
4.2.2.2.- Medición de la movilidad y la concentración de portadores	53
4.2.3.- Caracterización óptica	55
4.2.3.1.- Método de Manificier	55
4.2.3.2.- Método de Roth	60
4.2.4.- Evaluación de contactos conductores transparentes	61
4.2.5.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido	63
4.3.- Resultados experimentales	67
4.3.1.- Resultados de caracterización estructurales	67
4.3.2.- Resultados de caracterización eléctrica	76
4.3.3.- Resultados caracterización óptica	80
4.3.4.- Resultados de evaluación de contactos conductores transparentes	90
4.3.5.- Resultados de caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	91
 CAPÍTULO 5	
DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN	106
 APÉNDICE.- Método de cuatro puntas	114
 GLOSARIO.- Definición de términos	119
 REFERENCIAS	123

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de dispositivos fotovoltaicos para aplicaciones terrestres data de los principios de la década de los 70s. La utilización de celdas solares hasta estos años solo se limitaba a aplicaciones en el espacio exterior, en satélites. Debido al aumento de los precios del petróleo tanto en Estados Unidos, Japón y Europa fue impulsado el desarrollo de fuentes no convencionales de energía de manera importante entre ellas dispositivos fotovoltaicos, celdas de combustible; pero la principal desventaja encontrada en la producción de estos dispositivos es que se requería de una alta inversión, debido al alto costo de producción de materiales con un óptimo rendimiento térmico y optoelectrónico.

El objetivo en la investigación de celdas solares y programas de desarrollo alternativos de energía es mejorar la eficiencia y durabilidad de los dispositivos. Sin embargo, para aplicaciones tecnológicas la reducción en el costo básico de las celdas es un obstáculo importante para su uso práctico.

La investigación de dispositivos fotovoltaicos esta encaminada al estudio de semiconductores, dentro de estos están las películas delgadas. En este contexto resaltamos el estudio realizado a las películas delgadas de ZnO:In así como a la técnica de rocío pirolítico utilizada para obtenerlas, ya que, tanto la

técnica como el material utilizados son de bajo costo. En el campo de las celdas solares la aplicación que se le da a estas películas es como electrodo semiconductor transparente.

El proceso de rocío pirolítico fue introducido en los años 40s para la preparación de películas de óxidos transparentes [1] cuando grupos de investigación desarrollaron la técnica como un método de depósito de películas delgadas de bajo costo, sencilla, asequible, etc. Desde entonces vino a ser de las más usadas [2-4]. Un uso temprano fue el depósito de películas delgadas de sulfuros por Chamberlin y colaboradores [5,6]. Posteriormente extendieron el proceso a la preparación de películas delgadas de CdS/Cu_{2-x}S para celdas fotovoltaicas [7]. La técnica fue adaptada por el grupo de la Universidad de Stanford conducidos por Bube, quien eventualmente usó el método de depósito para varios compuestos semiconductores [8]; iniciando con películas delgadas de CdS [9,10] fueron capaces posteriormente de preparar celdas solares por rocío pirolítico, en un substrato cristalino de CdTe [11]. Al crecer su confianza en la técnica, Bube y colaboradores probaron con la preparación de un rango completo de soluciones mixtas de (Cd,Zn)S y Cd (S,Se) por este proceso. Después extendieron el trabajo al depósito de películas de (Cd,Zn)S sobre substratos cristalinos de CdTe tipo-n para aplicaciones en celdas solares [12,13]. Posteriormente investigaron el rocío pirolítico de películas de ZnO sobre vidrio [14] y cristales de CdTe [15] e InP [16] con buenos resultados. En forma paralela a Bube y colaboradores un grupo de la universidad de Montpellier

hicieron investigaciones similares [17]. Este grupo hizo énfasis en el rocío pirolítico de CdS [18,19] y Cu₂S [19].

La técnica de rocío pirolítico fue investigada extensamente por Chopra y colaboradores para aplicaciones fotovoltaicas en el Instituto Tecnológico de Indiana [20-30]. Sus estudios fueron enfocados a la caracterización y mejoramiento de las películas de (Cd,Zn)S [21-23] y en la preparación de celdas solares.

La impurificación de óxidos metálicos con elementos como F, In, entre otros, permite bajo ciertas condiciones mejorar las propiedades optoelectrónicas de estos materiales. En este contexto, el trabajo mostrado aquí tiene como objetivo revisar los efectos de las sales precursoras de impurificación (acetato, nitrato y sulfato de indio) en las películas delgadas de ZnO:In obtenidas por rocío pirolítico. La determinación de los efectos de dichas sales en las películas se realizó por medio de estudios estructurales, eléctricos, ópticos y morfológicos. La información obtenida por esta caracterización permitirá evaluarlas como candidatas para aplicaciones en celdas solares (es decir, como electrodos transparentes). Para la aplicación en este campo se requiere que las películas tengan: una resistividad baja [42, 45-50]; una transmisión óptica alta [14,31-33,35-40] en la región del visible; su banda prohibida de energía en el intervalo 3 - 4 eV [14,31-34, 41]; y la morfología de la superficie debe asimismo presentar una configuración apropiada para esta aplicación [31,37,41-45].

Este trabajo esta organizado en cinco capítulos cuyos contenidos se presentan resumidos a continuación :

1.- El Oxido de Zinc. En este capítulo se mostrarán algunas de las características y propiedades físico-químicas del óxido de zinc. Estas características se muestran no solo para el ZnO masivo, sino también, en su presentación como película delgada. Por último, presentaremos algunos de los usos y aplicaciones potenciales del ZnO como película delgada.

2.- Técnicas de crecimiento de películas Delgadas. Este capítulo inicia con la clasificación de las técnicas de crecimiento de películas delgadas. Posteriormente se describen cada una de esta técnicas, especialmente se detalla la técnica del rocío pirolítico.

3.- En este el capítulo, se discute la teoría de nucleación (modelo de capilaridad) , condensación y las diversas etapas del crecimiento de películas delgadas.

4.- En el capítulo 4, se presentan las diversas técnicas de caracterización físicas utilizadas para determinar las propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y de superficie usadas en el estudio de las películas de ZnO:In. Se presentan los resultados a través de varias tablas, gráficas, espectros, imágenes de microscopia y tratamiento de las imágenes de microscopia.

INTRODUCCIÓN

5.- En el capítulo 5 se discuten los resultados y se correlacionan entre si y comparan los datos estructurales, ópticos, eléctricos y de superficie para las películas de óxido de zinc obtenidas con diversas sales precursoras sobre substratos mantenidos a diversas temperaturas. Además se presenta una serie de conclusiones en cuanto a las propiedades del óxido de zinc en forma de película delgada en las condiciones antes mencionadas.

CAPÍTULO 1

EL ÓXIDO DE ZINC

CAPÍTULO 1

EL ÓXIDO DE ZINC

1.1.- CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES, ELÉCTRICAS Y ÓPTICAS.

El ZnO es un semiconductor que cristaliza en una red hexagonal tipo wurtzita en la cual los iones de oxígeno están arreglados en un paquete hexagonal compacto y los iones de zinc ocupan la mitad de la posición intersticial tetrahedral y tiene el mismo arreglo relativo como los iones de oxígeno. La estructura tipo wurtzita (o red hexagonal) del óxido de zinc se puede observar en la figura 1.1, en el cual las esferas pequeñas corresponden al zinc y las grandes al oxígeno, y donde cada átomo de zinc esta rodeado de 4 átomos de oxígeno y viceversa, entonces la coordinación será 4:4 (Zn:O), y con un enlace esencialmente polar. Los índices de algunos planos de dicho cristal hexagonal se presentan en la misma figura. Las constantes de red de este material son $a = 3.24 \text{ \AA}$ y $c = 5.19 \text{ \AA}$. Algunas propiedades como las mecánicas y térmicas del ZnO se muestran en la tabla 1.1

El ZnO, en forma de película delgada esta clasificado como semiconductor tipo-n el cual puede ser impurificado con Al, In, Sb, Tb. Tiene

un ancho de energía prohibida (gap) de aproximadamente 3.3 eV y resistividad baja ($10^{-3} \Omega\text{cm}$), estas características son importantes especialmente para aplicaciones fotovoltaicas [46-49] ya que son muy efectivas por su alta transparencia en el espectro visible.

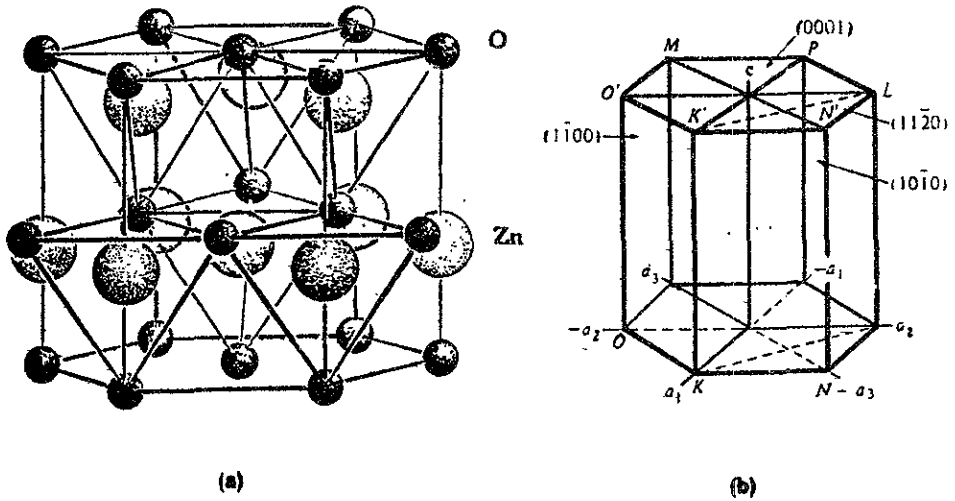


Figura 1.1 (a) La red hexagonal tipo Wurtzita del óxido de zinc. (b) índices de Miller de algunos planos de la red hexagonal

EL ÓXIDO DE ZINC

Tabla 1.1. Propiedades del óxido de zinc

Red	hexagonal, wurtzita (fig.1)
Cte. red	a=3.24A, c=5.19A, c/a=1.60
Distancia de vecinos de Zn⁺⁺ y iones de O⁻	En la dirección del eje c d=vc=1.96A, los tres vecinos $d=(a^2/3+c^2(v-1/2)^2)^{1/2} = 1.98A$ (v = 0.378 o bien 0.375 para un arreglo tetrahedral)
Peso molecular	Zn:65.38 u, O:16.00 u, ZnO:81.38 u
Radio ionico para la coordinación tetrahedral	Zn neutral:1.31A, O neutral:0.66A, para el enlace covalente (Pauling). Zn ⁺⁺ :0.70A, O ⁻ :1.32A para el enlace ionoco (Pauling). Zn ⁺⁺ :0.78A, O ⁻ :1.24A para el enlace ionico (Goldschmidt)
Densidad	(Por Rayos-X) 5.62-5.78 g / cm ³ , correspondiendo a 4.21X10 ²² moléculas / cm ³ para ZnO densidad picnométrica máxima: 5.84 g/cm ³ , actividad ZnO:< 5g/cm ³
Superficie	Valor max. que 80m ² /g para ZnO activo específica
Formación de entalpía	Zn(sólido) + ½ O2(gas) ZnO:(sólido): -83.17Kcal/mol correspondiendo a -3.61ev/ZnO-moleculas en la red
Energía de la red	965 Kcal/mol (ciclo Born-Haber)
Calor específico	20 30 50 100 150 200 300 500 900 °k 0.17 0.60 1.98 4.24 6.22 7.20 9.66 11.2 12.3 (cal/mol)
Presión de vapor	12 torr a 1500 °C, 1 torr a 1400 °C, la sublimación en alto vacio es apreciable a 1000 °C
Punto de fusión	≈ 2000 °C solo a altas presiones
Cte. dieléctrica	los valores observados en la literatura para polvos y muestras sinterizadas ,están entre 10 y 36. En monocristales (2.4X10 ¹⁰ cps): ε = 8.5 temperaturas 273 196 83 °K
Susceptibilidad magnética	ZnO (activo) - 0.31 - 0.20 + 0.62 (todas x 10 ⁻⁶) ZnO (templado)- 0.26 - 0.25 - 0.25 (todas x 10 ⁻⁶)

1.2.- USOS POTENCIALES

El óxido de zinc es un cristal llamado mineral de zinc rojo o zincita y es importante en la tecnología debido a su bajo costo. En forma de película delgada puede tener varias aplicaciones ya que está clasificado como un semiconductor tipo-n. Los usos que se le ha dado con más frecuencia son en los campos de celdas solares [53] (en nuestro caso como electrodo conductor transparente), en dispositivos piezoeléctricos [55], como sensor de gas [50-52], en elementos electrónico-acústicos [56], entre otros.

Los estudios realizados a las películas delgadas de ZnO:In presentados en este trabajo se enfocaron a determinar los efectos de las sales precursoras de impurificación en estas películas, además de establecer si son adecuadas como contactos conductores transparentes. Las características que varios autores han encontrado para el uso de ellas en este campo es que deben tener una alta transmisión óptica (arriba de 80 %) en la región del visible [14,31-33,35-40], una brecha de energía prohibida entre 3 - 4 eV [32-34,41], su resistividad debe ser baja (10^{-4} - $10^{-2} \Omega \text{ cm}$) [14,31-33, 36-40], la concentración de portadores de carga debe estar aproximadamente entre 10^{18} y 10^{20} cm^{-3} [42, 45-50], su movilidad Hall debe estar entre 5 - 60 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, y la morfología de la superficie debe mostrar formas piramidales o dendríticas para esta aplicación [31,37,41-45].

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

2.1.- CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

Las técnicas para la obtención de películas delgadas se pueden clasificar en : 1) químicas y 2) físicas. Las técnicas físicas se basan en la evaporación o expulsión de material de una fuente; mientras que, las técnicas químicas dependen de una reacción química específica. La tabla 2.1. muestra algunas de las técnicas utilizadas y su clasificación [57-59].

Tabla 2.1. Clasificación física y química de algunas técnicas de crecimiento de películas delgadas

FÍSICAS	QUÍMICAS
1.- Evaporación 2.- Evaporación reactiva activada 3.- Pulverización catódica (Sputtering) 4.- Metalizado por iones (Ion plating)	1.- Depósito en fase vapor (CVD) 2.- Sol-Gel 3.- Rocío pirolítico

Los métodos resumidos bajo la clasificación mencionada anteriormente son capaces de producir películas delgadas, esto es, películas de espesor de $1\mu\text{m}$ o menos, o películas gruesas, de $1\mu\text{m}$ o mas.

A continuación se describen, brevemente, las técnicas más comunes en el crecimiento de películas delgadas. Haremos énfasis en el dispositivo de rocío pirolítico y en el procedimiento para producir las películas delgadas, ya que fue el método empleado en este trabajo para obtener las películas delgadas de ZnO:In.

2.2.- TÉCNICAS FÍSICAS

2.2.1.- EVAPORACIÓN [58-59]

Una de las primeras técnicas empleadas en el depósito de películas delgadas es la de evaporación térmica, la cual es ampliamente usada en el laboratorio y en la industria para el depósito de metales y aleaciones. Las etapas básicas que toman lugar en ésta técnica son: 1) Del material a depositar se genera un vapor producido por ebullición o sublimación a temperaturas suficientemente altas; 2) el vapor es transportado de la fuente al sustrato; y 3) el vapor es condensado en una película sólida sobre la superficie de sustrato. Esta técnica requiere efectuarse a presiones bajas.

2.2.2.- EVAPORACIÓN REACTIVA ACTIVADA [57]

Este método fue aplicado por Heitman para la preparación de películas. Las etapas que se siguen para la obtención de películas son: 1) Se hace fluir un gas a través de un tubo; 2) este gas se ioniza por medio de una descarga; y 3) el gas ionizado se hace pasar por un tubo capilar hacia la cámara de evaporación. Con la técnica de evaporación reactiva activada se han obtenido películas de SiO_2 , TiO_2 entre otros. El ZnO no se ha trabajado con esta técnica.

2.2.3.- PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING) [57-59]

La pulverización catódica (sputtering) consiste en el bombardeo de partículas (iones o átomos) con energías de varios keV sobre la superficie de un sólido causando la expulsión de átomos de la superficie. La expulsión de átomos puede ser dirigida y condensada en un sustrato para formar una película delgada.

Este método de obtener una película tiene varias ventajas sobre la técnica de evaporación normal, por ejemplo, no siempre ocurrirá contaminación. Es posible depositar aleaciones de películas que retienen la composición del material principal.

2.2.4.- METALIZADO POR IONES (ION PLATING) [58]

Este método de depósito fue desarrollado por Mattox. Aquí un gas inerte es sometido a alta presión y al mismo tiempo toma lugar una descarga entre el filamento (ánodo) y el sustrato (cátodo), provocando la evaporación de átomos, los cuales son ionizados por el plasma y acelerados hacia el sustrato, produciéndose así el depósito del material y posteriormente el crecimiento de la película. El resultado es una mejor adhesión y morfología en el crecimiento de la película. Los metales pueden depositarse con esta técnica

2.3.- TÉCNICAS QUÍMICAS

2.3.1.- DEPÓSITO QUÍMICO DE VAPORES (CVD) [57,60-64]

El depósito químico de vapores (CVD) es un proceso por medio del cual un material es depositado a partir de la fase vapor por una reacción química que ocurre sobre o en la vecindad de la superficie de un sustrato caliente. Las etapas del CVD son: a) transporte de gases (reactantes) a los alrededores del sustrato; b) transporte de gases (reactantes) que se dirigen hacia la superficie del sustrato; c) adsorción de los reactantes en la superficie del sustrato; d) reacciones químicas (en la superficie) entre reactantes adsorbidos, entre reactantes adsorbidos y reactantes en el vapor;

e) nucleación; f) desorción de los productos de reacción (productos que reaccionaron en el sustrato) y g) expulsión de productos (de reacción) desorbidos.

Las etapas mencionadas anteriormente se indican en la figura 2.1 y en ella podemos identificar tres regiones donde se presentan cada una de esas etapas, las regiones son : i) zona de mezcla de gases (región no cercana al sustrato); ii) zona frontera (región muy cercana al sustrato) y iii) sustrato (superficie del sustrato).

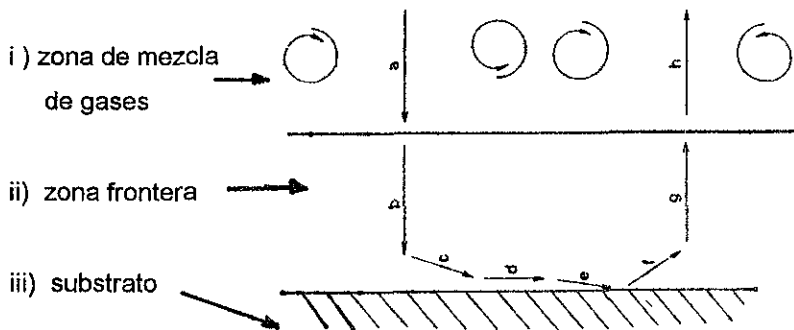


Figura 2.1. Etapas en un proceso CVD.

Los materiales depositados son afectados por un número de procesos que ocurren en las zonas de reacción mencionadas anteriormente. Por ejemplo, en la etapa (b) perteneciente a la zona frontera pueden ocurrir reacciones en el vapor que conduzcan a una nucleación indeseable produciendo una capa o película poco adherida al sustrato y no uniforme. En las etapas (c), (d) y (e) (se producen en la superficie del sustrato) varias reacciones de estado sólido pueden ocurrir como: transformaciones de fase, precipitación, recristalización, crecimiento de grano etc. Las reacciones en estas etapas son importantes para la adhesión de la película en el sustrato, así, en este contexto, las reacciones típicas en el CVD incluyen la pirólisis (descomposición térmica), oxidación, reducción, reacciones de transporte químico y polimerización.

2.3.2.- SOL - GEL [65]

La técnica de Sol-Gel es simple y económica, y la ventaja que tiene sobre otras técnicas es que podemos obtener películas con una alta pureza y homogeneidad, a relativamente bajas temperaturas. La obtención de la película se consigue con un revestimiento del sustrato por inmersión en la solución deseada y la evacuación de la misma. El espesor y propiedades de la película depende de la rapidez con la cual cae el nivel de la solución (evacuación), la concentración de la solución, la viscosidad de la solución, la tensión superficial de la solución, la presión de vapor, la temperatura y

humedad relativa del ambiente. Después del revestimiento se le hace un tratamiento térmico al sustrato en un horno. Si se desea una película de mayor espesor se puede dejar más tiempo el sustrato dentro de la solución.

2.3.3.- ROCÍO PIROLÍTICO [49,66, 69-75]

2.3.3.1.- CARACTERÍSTICAS DEL ROCÍO PIROLITICO

El rocío pirolítico es una técnica de depósito de bajo costo [67-68], que consiste en rociar una solución finamente atomizada sobre un sustrato caliente. La solución de rociado, usualmente acuosa, contiene sales solubles de compuestos deseados, que se depositan sobre el sustrato caliente. Todas las gotas rociadas que alcanzan la superficie del sustrato caliente experimentan la descomposición pirolítica y forman un monocristal o un agrupamiento de cristallitos de este producto. Los otros productos excedentes se volatilizan escapando en la fase vapor.

El sustrato provee la energía térmica para la descomposición y recombinación subsecuente de los elementos constituyentes, seguido por el sinterizado y recristalización del aglomerado de cristales. El resultado es una película delgada. El diagrama del proceso del rocío pirolítico se muestra en la fig.2.2.

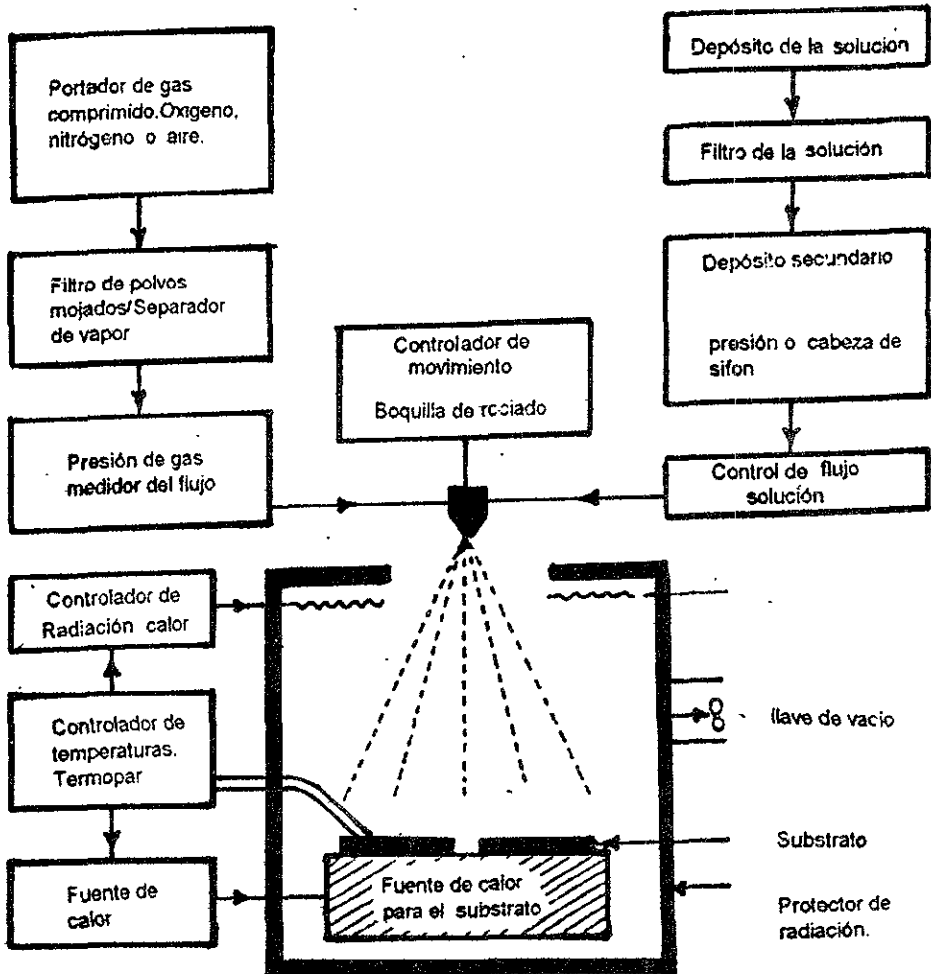


Figura 2.2. Diagrama del sistema de producción de películas delgadas por rociado pirolítico

En el proceso del rocío pirolítico pueden presentarse alguna de las cuatro situaciones posibles identificadas por Viguie y Spitz; las cuales dependen de la distancia relativa entre las gotas evaporadas y el substrato [76], y la temperatura del mismo. Las características de cada uno de estos procesos son:

Proceso A: Cuando el tamaño de la gota es " grande " la energía térmica absorbida por una gota de los alrededores durante su recorrido hacia el substrato no es suficiente para vaporizar el solvente completamente antes de llegar al substrato caliente. Este solvente residual es entonces evaporado del substrato, dejando un precipitado finamente dividido.

Proceso B: Si el tamaño de la gota es pequeña (o la distancia al substrato no es la apropiada) y la temperatura no es muy baja el solvente se evapora antes de llegar al substrato, dejando sobre éste, un precipitado de los compuestos que forman la solución. Este precipitado no sublima produciendo un depósito como en el caso anterior y por tanto una película de mala calidad.

Proceso C: Cuando el tamaño de la gota es intermedio entonces el solvente se evapora completamente, antes de alcanzar el substrato. De esta manera el precipitado que viaja hacia el substrato se funde, se vaporiza y se difunde en la superficie de éste. De esta manera las moléculas reactantes experimentan un proceso de adsorción, difusión en la superficie y la reacción, que conducen a la nucleación y al crecimiento en capas, mientras que

los productos volátiles no utilizados se evaporan y se difunden de la superficie del sustrato.

Proceso D: Cuando las gotas son muy pequeñas y la temperatura es muy alta la reacción completa se lleva a cabo durante el trayecto hacia el sustrato. En este caso, los compuestos al reaccionar pueden condensarse y formar microcristales que llegan al sustrato en forma de polvos, produciéndose así, una película con porosidades no adecuada para aplicaciones fotovoltaicas. La figura 2.3 muestra las cuatro situaciones de evaporación y depósito de las gotas, según el modelo de Viguie y Spitz.

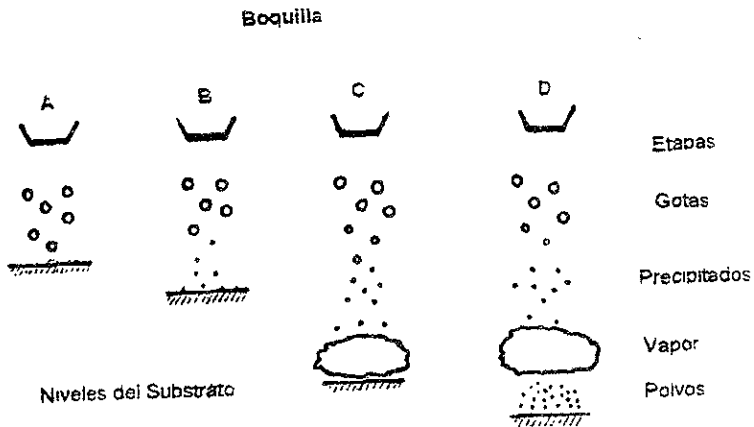


Figura 2.3. Las cuatro situaciones que se pueden presentar durante el rociado de la solución

2.3.3.2.- PARÁMETROS PRINCIPALES EN LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLITICO

Las variables del proceso del rocío pirolítico pueden ser clasificadas en las áreas siguientes : a) la solución, b) la dinámica de rociado, c) los efectos de la temperatura durante el depósito y d) el tratamiento de calor y los efectos relacionados al sustrato. Es importante resaltar que en todas las técnicas de fabricación, las condiciones del proceso varían de acuerdo al material existente en el depósito.

(a) LA SOLUCIÓN

i) Reactantes. Los materiales típicamente usados en las soluciones de rocío pirolítico incluye a los organometálicos (acetilacetonas) y varias sales metálicas (fluoruros, cloruros). Los requisitos básicos para el depósito de óxidos es que los materiales sean estables a temperatura ambiente, que no se oxide en aire o humedad, y que su temperatura de descomposición sea menor a 500 °C, preferiblemente arriba de la temperatura de vaporización y sublimación [77].

ii) Impurificante. Los impurificantes pueden ser incorporados fácilmente durante el crecimiento de las películas añadiéndoles apropiadamente la sal a la solución de rociado. Estos pueden ser usados para aumentar ciertas propiedades optoelectrónicas incluyendo la conductividad eléctrica,

transmisión óptica y reflectividad o para la formación de microestructuras deseadas. El nivel de dopaje afecta notablemente las propiedades ópticas de varios materiales (el gap).

iii) Razón Catión : Anión en la Solución. El ajuste de la razón catión/anión en la solución de rociado llega a afectar la estequiometría, la orientación preferencial y la cristalinidad de las películas. Las propiedades eléctricas de las películas son por tanto dependientes de esta razón. Por ejemplo, tomando CdS con Cd : S a razón de 1 : 1 la orientación es máxima en la dirección (002) , con variaciones de ésta razón se incrementan las direcciones (101) y (100) [52].

b) DINÁMICA DE ROCIADO. El diámetro de las gotas es determinada por la solución de rociado y por el gas portador. Empleando técnicas de fotografía estroboscópica, Lampkin [78] concluye que gotas del mismo tamaño son necesarias obtener de películas uniformes.

Otras dificultades técnicas que hay que librar para obtener películas uniformes son de diversa naturaleza y suelen ser las siguientes: 1) el centrado de la boquilla, 2) el obstaculizar la salida del rociado con productos corrosivos, 3) el aumento de sal en la boquilla produce la evaporación prematura del solvente, 4) la erosión mecánica de la boquilla donde sale el rocío, y 5) burbujas de gas en la línea de flujo como un resultado de una fuga en el sistema o flujo excesivo en la línea.

En general, la tasa de crecimiento de las películas varía linealmente con la tasa de rociado [79-80]. Si la tasa de rociado es alta, puede ocurrir que, la densidad de nucleación en un sitio se incrementará y una mala orientación del cristal se producirá. Por ejemplo, la tasa de crecimiento (o rapidez de crecimiento) es del orden de 50 nm/min para películas de sulfuros y sobre 100 nm/min para películas de óxidos.

c) EFECTOS DE LA TEMPERATURA. La temperatura del sustrato es el parámetro crítico para lograr el depósito de la película y producir efectos en la estructura y propiedades de la película. En particular las películas obtenidas a altas temperaturas suelen tener una alta transmisión óptica. El efecto de la temperatura en la tasa de crecimiento del espesor de la película varía con el material depositado.

Generalmente la tasa de crecimiento se incrementa con la temperatura para óxidos. La superficie accidentada de la película es reducida por el incremento de la temperatura y decrece al aumentar el espesor de la misma. El tamaño del grano es afectado por la temperatura del sustrato [81]. Si la temperatura de sustrato es baja, la pirólisis total no ocurrirá, produciendo una reacción incompleta del producto.

d) EFECTOS DEL SUBSTRATO. Chamberlin y Skarman [82] reportaron que la cristalinidad de las películas rociadas son afectadas por la cristalinidad del sustrato. De esta manera, películas policristalinas se obtuvieron en sustratos

cristalinos. Por ejemplo, películas de CdS depositadas en un monocristal de CdTe, Al_2O_3 y SiO_2 fueron policristalinas y orientadas fuertemente en la dirección (002).

En las secciones anteriores se revisó la clasificación y las características fundamentales de algunas técnicas de crecimiento. En particular, se hizo énfasis la técnica de rocío pirolítico, ya que, es la utilizada en este trabajo y tiene ventajas respecto a las otras técnicas debido a su bajo costo, por lo cual no se requiere de equipo y tecnología sofisticada, además de ser de fácil manejo. Esta técnica se utilizó en la preparación de las películas de ZnO:In ya que es con la que se contaba en el laboratorio

La tabla 2.2. muestra algunos resultados que se han obtenido sobre películas delgadas de ZnO, ZnO:Al y ZnO:Ga crecidas con las técnicas de sputtering, evaporación, CVD, Sol-Gel y rocío pirolítico. Cabe recordar que la elección de la técnica de depósito depende del material y del uso final que se desee.

TECNICA	DOPANTE	CONCENTRACION*	ESPESOR nm	TRANSMITANCIA (R. VISIBLE.)	RESISTIVIDAD	MOVILIDAD HALL	REFERENCIAS
sputtering	-	-	100	90 %	$10^{-3} \Omega \text{ cm}$	-	83
sputtering	Al_2O_3	2 %	625	80 %	$10^{-4} \Omega \text{ cm}$	$10 \text{ cm}^2 / \text{V s}$	84
evaporación	-	-	500 - 1000	-	0.1 - 1 $\Omega \text{ cm}$	-	85
CVD	Ga_2O_3	0.5 - 5 %	-	85 %	$10^{-4} \Omega \text{ cm}$	$15 \text{ cm}^2 / \text{V s}$	86
sol-gel	AlCl_3	0 - 4.5 %	-	90 %	$10^{-4} \Omega \text{ cm}$	20 - 66 $\text{cm}^2 / \text{V s}$	65
rocío pirrolítico	-	-	250	85%	$10^{-3} \Omega \text{ cm}$	20 - 25 $\text{cm}^2 / \text{V s}$	87

Tabla 2.2. Resultados de películas delgadas de ZnO obtenidas por algunas técnicas en las que se ha trabajado este material.

* La concentración se refiere a la concentración en la solución de partida y no en la película

CAPÍTULO 3

**NUCLEACIÓN, CONDENSACIÓN Y
CRECIMIENTO DE PELÍCULAS
DELGADAS**

CAPÍTULO 3

NUCLEACIÓN, CONDENSACIÓN Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

3.1.- TEORÍA DE NUCLEACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS (MODELO DE CAPILARIDAD)

En todas las teorías de nucleación de películas delgadas, la etapa inicial es la incidencia de moléculas sobre un sustrato. Después de la incidencia, las moléculas pueden ser adsorbidas y quedar unidas permanentemente al sustrato, pueden ser adsorbidas y reevaporarse en un tiempo finito, o pueden inmediatamente rebotar del sustrato.

Una vez que ciertas moléculas adsorbidas han alcanzado cierta densidad de población en el sustrato, se dice que se ha alcanzado el estado estacionario en ausencia de nucleación, es decir, el flujo de moléculas reevaporándose es igual al flujo incidente. El sustrato cubierto de n_1 moléculas adsorbidas es por tanto función de la tasa de depósito R:

$$n_1 = (R / v_o) \exp (\Delta G_{des} / kT) \quad (3.1)$$

donde ν_0 es la frecuencia a la cual la molécula adsorbida intenta desorberse; ΔG_{des} es la energía libre de activación para el proceso de desorción y T la temperatura del sustrato.

El tiempo de vida media τ_a de una molécula adsorbida antes de reevaporarse será

$$\tau_a = 1 / \nu_0 \exp (\Delta G_{des} / kT) \quad (3.2)$$

El modelo de capilaridad para nucleación homogénea de fase vapor por Volmer y Weber [88] y Becker y Doering [89], predice que la energía libre de formación de un agregado condensado tiende hacia un máximo; es decir, los agregados tienen un mínimo de estabilidad con respecto a la disociación de la fase vapor a través de aumentar su tamaño crítico. Este máximo de energía libre surge de una razón de superficie a volumen grande de agregados pequeños, tendiendo a decrecer su estabilidad y la energía de condensación tiende a incrementarse conforme crecen en tamaño.

Para calcular el radio crítico r^* de cada agregado, suponemos agregados de área $a_1 r^2$ expuesta a la fase vapor, un área de contacto $a_2 r^2$ entre el agregado y el sustrato, y un volumen $a_3 r^3$, donde las a 's son constantes y r es la dimensión lineal media de los agregados.

La energía libre total de un agregado en función de su tamaño esta dado por

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \sigma_{v-c} + a_2 r^2 \sigma_{s-c} - a_2 r^2 \sigma_{s-v} \quad (3.3)$$

Aquí ΔG_v (negativa) es la energía libre negativa de condensación del material de la película bajo las mismas condiciones de sobresaturación en ergs cm^{-3} y esta dada por

$$\Delta G_v = (kT / V) \ln R / R_0(b) \quad (3.4)$$

σ_{v-c} (positiva) y σ_{s-c} (positivo o negativo) son las energías libres de superficie e interface (entre el depósito y el sustrato) de agregados, respectivamente, y σ_{s-v} es la energía de superficie del sustrato, todos en ergs cm^{-2} . El término entero $a_2 r^2 \sigma_{s-v}$ es porque un área de la superficie libre del sustrato es igual a $a_2 r^2$ y desaparece cuando el agregado es creado. El volumen de un agregado de la película es V , y $R_0(b)$ es la razón de evaporación de monómeros del material a la temperatura del sustrato. La razón $R / R_0(b)$ es la razón de supersaturación.

Diferenciando la ec.3.3 con respecto al tamaño del agregado obtenemos

$$\partial \Delta G / \partial r = 3 a_3 r^2 \Delta G_v + 2 a_1 r \sigma_{v-c} + 2 a_2 r \sigma_{s-c} - 2 a_2 r \sigma_{s-v} \quad (3.5)$$

Aquí se supone que la forma de los agregados no cambia cuando sus tamaños cambian, y ΔG_v , σ_{v-c} y σ_{s-c} no cambian con el tamaño. La energía libre del agregado es máximo para un agregado de tamaño crítico, es decir, para $\partial \Delta G / \partial r = 0$:

$$r^* = -2 (a_1 \sigma_{v-c} + a_2 \sigma_{s-c} - a_2 \sigma_{s-v}) / 3 a_3 \Delta G_v \quad (3.6)$$

la energía libre correspondiente a este tamaño es

$$\Delta G_v^* = 4 (a_1 \sigma_{v-c} + a_2 \sigma_{s-c} - a_2 \sigma_{s-v})^3 / 27 a_3^2 \Delta G_v^2 \quad (3.7)$$

La dependencia de energía libre de un agregado en su tamaño se muestra en la fig.3.1 .La condición de energía libre máxima correspondiente a la estabilidad mínima del agregado, se da en el valor de tamaño crítico r^* . Para valores de $r > r^*$, el término r^3 en la ec.3.3 predominará, conduciendo a energías libres negativas y, por tanto, agregados estables para radios grandes. Si un átomo es sumado a un agregado de tamaño crítico (llamado núcleo crítico), viene a ser más estable, en promedio, y no se disocia en átomos y crecerá en forma de una isla permanente. Por tanto, un depósito condensado permanente de agregados de tamaño crítico o mayores se crearán primero.

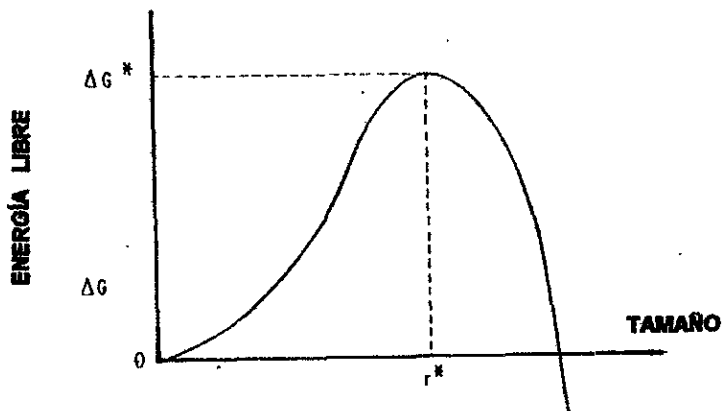


Figura 3.1. Energía libre de formación de un agregado de la película como función del tamaño. Los agregados tienen estabilidad mínima a radio crítico r^*

Para un núcleo de capa esférica de radio r , teniendo un ángulo de contacto θ con el sustrato, las ec. (3.6) y (3.7) vienen a ser respectivamente,

$$r^* = -2 \sigma_{vc} / \Delta G_v \quad (3.6a)$$

$$\Delta G_v^* = (4\pi \sigma_{vc}^3 / 3 \Delta G_v^2) (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta) \quad (3.7a)$$

Si la energía libre de los núcleos es anisotrópica, su forma será un disco circular de espesor h . El número de monómeros en un cúmulo crítico estará dado por [90]

$$i^* = \pi h \sigma_{c-v}^2 / V (\Delta G_v + \Sigma \sigma / h)^2 \quad (3.6b)$$

donde σ_{c-v} es energía libre específica del disco, y

$$\Sigma \sigma = \sigma_{c-v} + \sigma_{c-s} - \sigma_{s-v}$$

La ec.(3.7) viene a ser para el disco circular,

$$\Delta G_v^* = -\pi h \sigma_{v-c}^2 / (\Delta G_v + \Sigma \sigma / h) \quad (3.7b)$$

Los núcleos críticos crecerán por incidencia directa e incorporación de átomos en la fase gaseosa, o por colisiones con monómeros adsorbidos difundiendo sobre la superficie del sustrato. Si un área relativamente pequeña de la superficie del sustrato es cubierta por núcleos críticos, el mecanismo posterior es probablemente uno de los más importantes, dependiendo del coeficiente de difusión de monómeros adsorbidos. Para cada caso, la razón a la cual los núcleos críticos crecen está dada por el número de núcleos iniciales por unidad de área, y la razón a la cual los monómeros adsorbidos se juntan. Suponiendo un equilibrio metaestable entre los

monómeros adsorbidos y los agregados de varios tamaños, se obtiene para la concentración de núcleos de tamaños críticos (despreciando las correcciones mecánicas estadísticas)

$$n^* = n_1 \exp (- \Delta G^* / kT) \quad (3.8)$$

La razón j a la cual los monómeros adsorbidos son incorporados a los núcleos dependerá del número de átomos adsorbidos por unidad de área, y de sus frecuencias de salto (número de monómeros que pasa al núcleo por la unidad de tiempo) y sus distancias de salto (separación entre el monómero y el núcleo):

$$j = C n_1 v_0 \exp (- \Delta G_{sd} / kT) \quad (3.9)$$

donde C es una constante relacionada con el tamaño de los núcleos críticos y otros factores geométricos, y ΔG_{sd} es la energía libre de activación para la difusión superficial de átomos adsorbidos (positiva). De las ec. (3.1), (3.8), y (3.9) uno puede expresar el número de agregados supercríticos creados por unidad de área y tiempo como

$$I^* = j n^* C R \exp (\Delta G_{des} - \Delta G_{sd} - \Delta G^* / kT) \quad (3.10)$$

La ec. (3.10) ilustra que I^* (llamada la frecuencia de nucleación) es una función fuertemente dependiente de las energías de nucleación y de los

parámetros de depósito. Por ejemplo La fig.3.2 muestra la dependencia de la frecuencia de nucleación a la razón de sobresaturación.

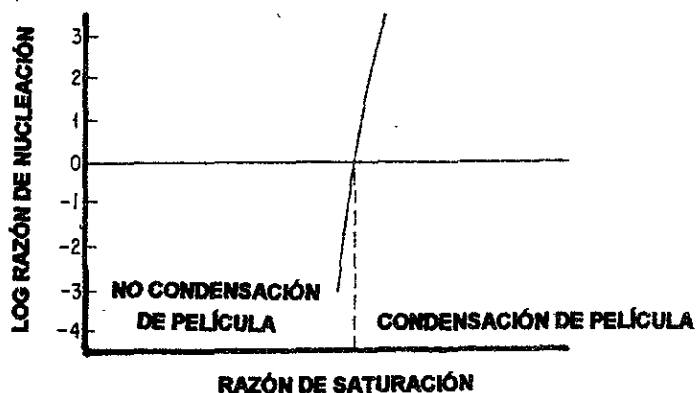


Figura 3.2. Diagrama de la frecuencia de nucleación vs razón de saturación, demostración de la dependencia de varias etapas

3.2.- CONDENSACIÓN Y COEFICIENTE DE ADHERENCIA

En la etapa inicial de condensación, cúmulos de varios tamaños están en equilibrio metaestable, con monómeros adsorbidos. Como esos cúmulos crecieron agotaron la región alrededor de los monómeros adsorbidos, así que,

la nucleación (formación de cúmulos) no es posible en esta zona, llamada zona de captura. Tomando una zona de captura de radio r_s , se obtiene (sugerido por Sigsbee y Pound)

$$r_s \approx (D \tau_a)^{1/2} \quad (3.11)$$

donde D es el coeficiente de difusión superficial de monomeros adsorbidos en el substrato y τ_a el tiempo de residencia de un monomero adsorbido antes de la reevaporación. La fracción del substrato cubiertas por cúmulos y sus zonas de captura asociadas es aproximadamente

$$F(t) = N(t) D \tau_a \quad (3.12)$$

donde $N(t)$ es el número de cúmulos por unidad de área y t el tiempo transcurrido inicial de incidencia. Por tanto, la nucleación puede ocurrir solo en el área vacía del substrato, en el cual la razón de adición de nuevos núcleos en $\text{cm}^2 \text{ s}$ es

$$dN(t) / dt = I^* (1 - F(t)) \quad (3.13)$$

de las ec.(3.12) y (3.13) se obtiene el área del substrato cubierta al tiempo t

$$F(T) = 1 - \exp (- I^* D \tau_a t) \quad (3.14)$$

y el número de núcleos al tiempo t es:

$$N(t) = (1 / D \tau_a) [1 - \exp (- I^* D \tau_a t)] \quad (3.15)$$

Antes de la coalescencia, $1 / D \tau_a$ viene a ser igual a N_∞ , número de núcleos saturados en el substrato. Así, el número de núcleos crecerá hacia el valor de saturación dentro de cierto tiempo, dependiendo de cierto tiempo, dependiendo de I^* y τ_a . Mientras que $F(t) \ll 1$, varios de los monómeros adsorbidos están fuera de la zona de captura y por tanto pueden reevaporarse. Por otra parte, cuando $F(t) \rightarrow 1$, todas las partículas incidentes serán adsorbidas dentro de las zonas de captura y se incorporarán a los núcleos.

El coeficiente de adherencia es por tanto aproximadamente igual a $F(t)$. Para un instante dado el coeficiente de adherencia está definido como

$$\alpha_s = (dM/dt) / M' \quad (3.16)$$

donde dM/dt es la deposición instantánea de masa y M' es la razón de incidencia de masa en $\text{gr cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Substituyendo $\alpha_s = F(t)$ e integrando, se obtiene la masa condensada al tiempo t

$$M(t) = M' [t + \exp (- I^* D \tau_a t) - 1] / I^* D \tau_a \quad (3.17)$$

El comportamiento de esta relación se muestra en la figura 3.3. Podemos observar que la masa depositada depende fuertemente del tiempo total de incidencia, de la temperatura del sustrato, del coeficiente de difusión de monómeros en el sustrato y de la tasa de incidencia.

La temperatura del sustrato a la cual aparece masa condensada se le llama: temperatura de condensación. Debajo de la temperatura de condensación T_0 en la fig.3.3, la residencia libre media en todos los monómeros incidente es grande y son capturados por núcleos estables. La condensación inicial es completa cuando $\alpha_s = 1$, con $t = 0$. Arriba de T_0 , la condensación inicial es completa cuando $\alpha_s < 1$, a $t = 0$. Para valores de $t > 3 / I^* D \tau_a$ se tiene que

$$M = M' t [1 - (1 / I^* D \tau_a)] \quad (3.18)$$

sustituyendo $N_\infty = 1 / D \tau_a$

$$I^* = N_\infty / [1 - (M(t) / M')] \quad (3.19)$$

De la ec.(3.19) la tasa de nucleación puede ser obtenida experimentalmente por el cálculo de la densidad de saturación de núcleos, el cual, puede hacerse después de que los núcleos crezcan a dimensiones mayores a las críticas, mientras que la coalescencia de núcleos no tome lugar.

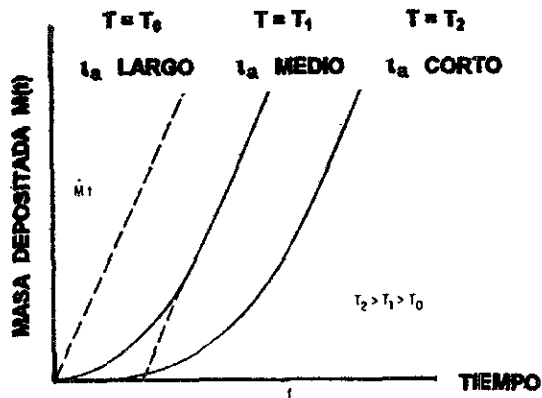


Figura 3.3. Masa depositada vs tiempo a varias temperaturas del sustrato

3.3.- CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

Es bien conocido que las propiedades de una película delgada pueden ser diferentes a las de materiales masivos, particularmente si el espesor de la película es muy pequeño. Esas propiedades " anómalas " se deben a la estructura particular de la película, y esta estructura es establecida por los procesos termodinámicos que ocurren durante la formación de la película.

Las películas delgadas pueden ser preparadas por el depósito del material, átomo por átomo, en un sustrato.

El crecimiento y coalescencia de cristales son usados para describir la evolución estructural de películas delgadas policristalinas. Esos procesos son únicos para cada estado de evolución de la película. De los resultados experimentales por microscopía electrónica de transmisión [91-92] se ha demostrado (calentando la muestra dentro del microscopio) que la evolución estructural de películas delgadas policristalinas puede agruparse dentro de ciertas etapas de crecimiento específicos. Estas etapas son : 1) nucleación, 2) crecimiento del cristal, 3) coalescencia, 4) etapa canal y 5) crecimiento de películas continuas (ver figura 3.4).

3.3.1.- ETAPA DE NUCLEACIÓN

El proceso mejor entendido de la formación de una película es por condensación de la fase vapor. En general el sustrato tendrá una naturaleza química diferente de la película. Después de la incidencia de átomos (o moléculas) aparece una fase denominada, fase adsorbida, en la cual el vapor de átomos (o moléculas) es adsorbido en el sustrato, pero sin haber aún combinación con otros átomos (o moléculas) adsorbidos. La

condensación es iniciada por la formación de pequeños cúmulos, es decir, la combinación de varios átomos (o moléculas) adsorbidos. Esos cúmulos son llamados núcleos, y los procesos de formación de los núcleos es llamado nucleación.

La condensación inicial por nucleación desarrolla cúmulos de sólidos (cristalinos o amorfos), o fases líquidas. Las zonas de los núcleos están relacionados en muchos casos a la presencia de centros activos en la superficie del sustrato (ejemplo: defectos, impurezas, islas, etc). La cinética de nucleación es determinada por la evolución de la muestra [93], y controlada por la temperatura del sustrato y la razón de incidencia de la solución de partida

3.3.2.- CRECIMIENTO DEL CRISTAL (GRANOS)

La nucleación es seguida por el crecimiento discreto de cristales dispersados en la superficie del sustrato. El crecimiento discreto de monocristales toma lugar por la unión del material incidiendo directamente en fase vapor, el cual es adsorbido en el sustrato. El crecimiento de esos monocristales es seguido por un fenómeno conocido como crecimiento del cristal. La orientación y los defectos estructurales de los cristales están relacionados al sustrato y controlan los procesos de crecimiento.

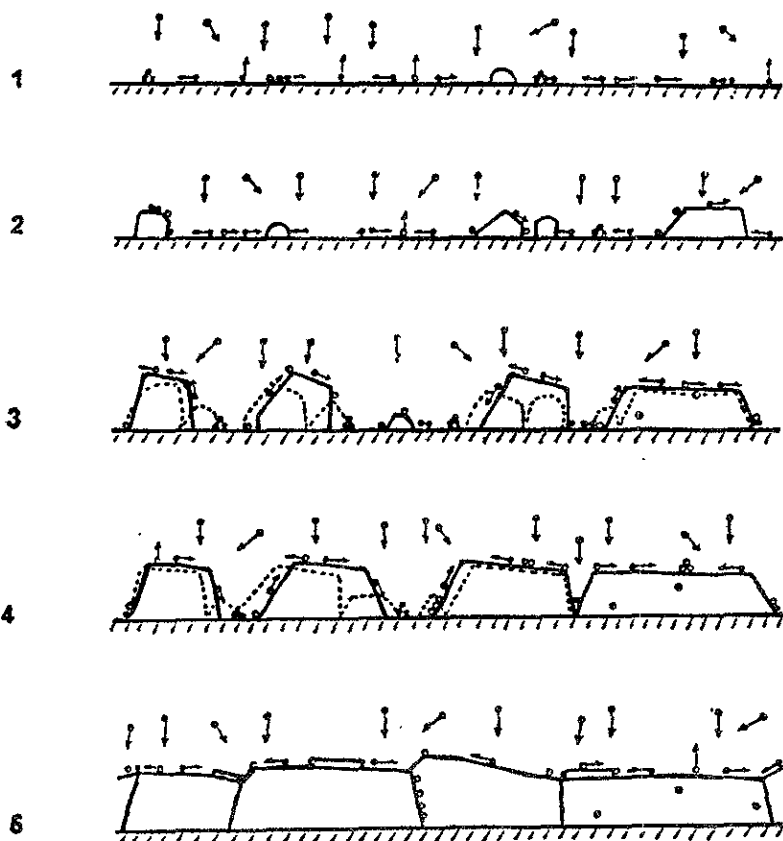


Figura 3.4. Etapas de evolución estructural en películas delgadas policristalinas. 1: nucleación; 2: crecimiento del cristal (granos); 3: coalescencia; 4: canales; 5: crecimiento de películas continuas. Los cristales antes de coalescer son indicados por una líneas punteadas; los círculos oscuros son el elemento principal de la muestra y los círculos blancos son la impurezas.

3.3.3.- ETAPA DE COALESCENCIA

En muchas etapas específicas del crecimiento y evolución estructural de películas delgadas aparece la coalescencia de cristales (o coalescencia de islas). La coalescencia toma lugar cuando el crecimiento de granos adyacentes se aproximan y se tocan uno a otro. En el momento de coalescer, el área intergranular y la coalescencia de cristales influirá mutuamente en la reorganización y crecimiento de sus estructuras.

Los procesos principales de coalescencia son: i) formación de cuellos, ii) alargamiento de los cuellos debido a la difusión en la superficie, iii) formación de la estructura intergranular (fronteras de grano) sobre la unión de las redes de los cristales, iv) migración de las fronteras de grano o recristalización.

La coalescencia puede ser considerada "completa", cuando todos los procesos anteriores tomen lugar, e "incompleta" cuando la recristalización no tome lugar [94]. Durante la coalescencia completa las estructuras (incluyendo las orientaciones) de uno o de todos los cristales participantes son reorganizados. La coalescencia completa resulta en la formación de nuevos monocristales (Fig.3.5.a), mientras la coalescencia será incompleta (Fig.3.5.b) cuando las fronteras de grano no puedan moverse antes de que las islas manifiesten otra coalescencia donde el desarrollo de la geometría no es favorable para la migración de fronteras de grano. La migración de fronteras

de grano puede ser estringida a bajas temperaturas, por contaminación o por tamaños de grano grande. Resultados experimentales de microscopía electrónica revelaron dos tipos de coalescencia [91,95-96]:

Tipo I. es un fenómeno muy rápido, la coalescencia de las cristales es llamada coalescencia "tipo líquida" (Fig. 3.5.a). Este tipo de coalescencia es típica en el caso de pequeños cristales, es a priori coalescencia completa.

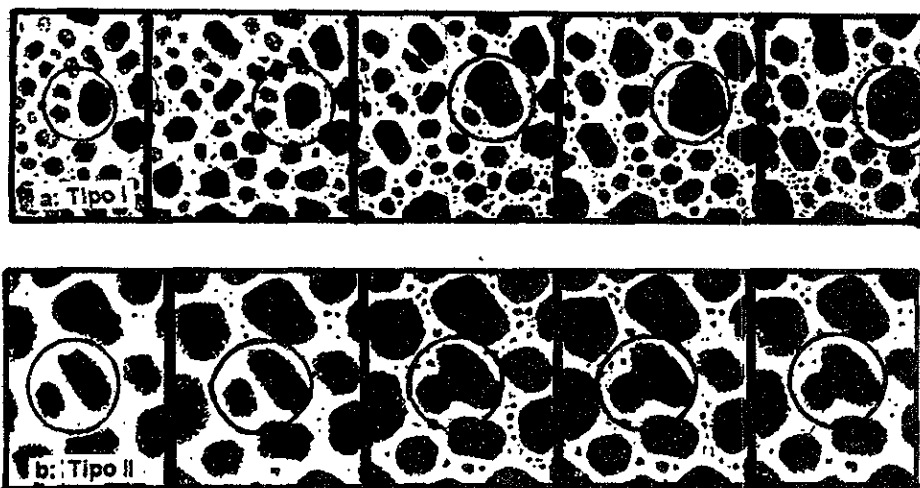


Figura 3.5. Ejemplos de dos tipos de coalescencia para cristales de In a 20°C (TEM). a: Tipo I Líquida, coalescencia completa y secundaria; b: Tipo II coalescencia incompleta, incorporación de fronteras de grano. Figura tomada de Diagnostics and Applications of Thin Films [97].

Además es acompañada por una concentración fuerte de cristales coalesciendo en ciertas áreas libres del sustrato. En esas áreas la nucleación secundaria produce el crecimiento de nuevos granos, o "cristales secundarios".

Tipo II. es un proceso de coalescencia lenta. Esta coalescencia puede ser completa o incompleta (Fig.3.5.b). Las islas formadas por coalescencia incompleta son policristalinas y la morfología de su superficie refleja las relaciones de orientación de los cristales. La coalescencia completa en ambos casos resulta generalmente en la reorientación de los cristales.

3.3.4. ETAPA CANAL Y CRECIMIENTO DE PELÍCULAS CONTINUAS

Cuando las islas se unen se forma una estructura continua en la cual el material depositado es separado por canales largos (hoyos irregulares). Los canales producidos entre las nuevas islas pueden deberse al largo tiempo de crecimiento de la película. Una nucleación secundaria es observada en el sustrato dentro de los canales (figura 3.6). Los hoyos (o canales) contienen muchos núcleos secundarios los cuales coalescen con otros para formar islas secundarias y posteriormente coalescen con la película principal [91].

En la configuración canal, los núcleos secundarios son atraídos hacia regiones mas masivas de la película, este proceso continua hasta que se

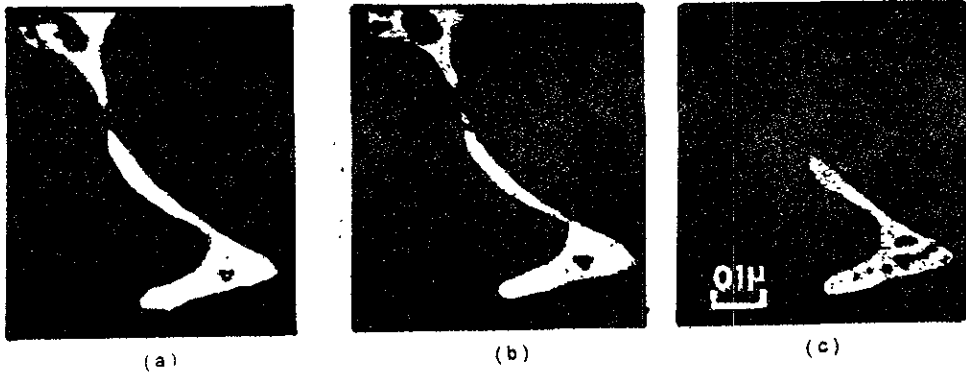


Figura 3.6. Fotografías sucesivas del crecimiento de oro en MoS_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ mostrando la etapa canal . (a) cero arbitrario, (b) 0.65 seg., (c) 4 seg. (Pashely et al [91])

obtenga una película completa. La estructura de la película en las etapas de crecimiento se caracterizan por la presencia de fronteras de grano y por varias orientaciones de los cristales. Estas fronteras de grano se observan en la superficie de la película y presentan zonas preferenciales para la nucleación de monocapas, además pueden desplazarse produciendo granos grandes y recristalizarse durante el depósito.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

CAPÍTULO 4

DESARROLLO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.- DETALLES DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:In

La solución de partida utilizada fue acetato de zinc ($Zn(C_2H_3O_2)_2$), disuelto en alcohol isopropílico y agua a un volumen de 3:1 respectivamente, con diferentes impurificantes. Los impurificantes usados fueron: (1) acetato de indio, (2) sulfato de indio y (3) nitrato de indio. En los tres casos anteriores se mantuvo constante la razón In/Zn=3% atómico en solución.

Las condiciones de depósito fueron: a) la razón de flujo en la solución (10 ml/min), b) el flujo del gas (4 L / min de N_2), c) la temperatura del sustrato (a 400, 450 y 500 °C). El sustrato utilizado fue vidrio con un índice de refracción de $n = 1.55$.

Las películas crecidas con acetato, nitrato y sulfato, a temperaturas de sustrato de 400, 450, 500 °C, las identificaremos de aquí en adelante como acetato 400, acetato 450, ... y sulfato 500.

Todas las películas se crecieron hasta observar la aparición de un "tercer" color verde, equivalente a un espesor de aproximadamente 600 nm. El espesor de las películas se determinó por el espectro de transmitancia, de acuerdo con el método de Manifacier [98].

4.2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.2.1.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Un cristal puede considerarse como una agrupación ordenada y periódica de átomos. Cuando ellos son alcanzados por un haz de rayos-X, los dispersan simultáneamente. En general, las ondas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de ondas. Este fenómeno de interferencia constructiva se conoce como difracción. Estas direcciones privilegiadas están determinadas únicamente por la red cristalina, y la intensidad de los haces difractados dependen del tipo y forma de agruparse los átomos en el cristal. Por esto, un espectro de difracción de rayos-X permite determinar la estructura cristalina.

Para determinar la estructura de un material, los Bragg encontraron que las direcciones privilegiadas (o preferenciales) tenían lugar solo para valores discretos de θ (ángulo de incidencia igual al de reflexión) y dependían

de λ (longitud de onda de rayos-X), del tipo de cristal y de la orientación cristalografica del cristal . Estas condiciones cumplen con la ecuación

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (4.1)$$

donde $n= 1,2,\dots$, d_{hkl} es la distancia entre planos de átomos y θ el ángulo de incidencia igual al de reflexión, como lo indica en la fig. 4.1.

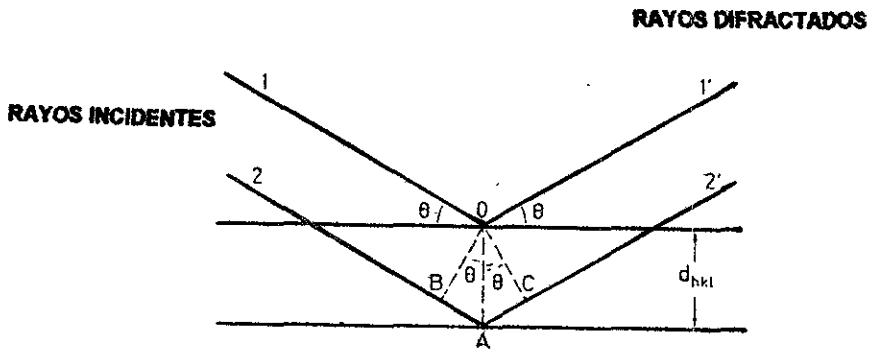


Figura 4.1. Ley de Bragg

La estructura de las películas se comprobó a partir de sus difractogramas de rayos-X, los cuales se obtuvieron con un equipo Siemens D500 con radiación de Cu α de longitud de onda $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ y de la tarjeta del ICDD del ASTM para ZnO hexagonal indicada en la fig. 4.2.

36-1451

ZnO	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Zinc Oxide	2.814	57	100	0.8237	2	214
Zincite	2.603	44	002	0.8125	3	220
	2.4759	100	101			
	1.9111	23	102			
	1.6247	32	110			
	1.4771	29	103			
	1.4072	4	200			
	1.3782	23	112			
	1.3583	11	201			
	1.3017	2	004			
	1.2380	4	202			
	1.1816	1	104			
	1.0933	7	203			
	1.0638	3	210			
	1.0423	6	211			
	1.0159	4	114			
	0.9846	2	212			
	0.9766	5	105			
	0.9556	1	204			
	0.9381	3	300			
	0.9099	8	213			
	0.8826	4	302			
	0.8677	1	006			
	0.8370	3	205			
	0.8293	1	106			

Rad. CuK α λ 1.540598 Filter Mono θ - ω Diff.
 Cat. # 17.7 Int. Diffractometer $\lambda/\lambda_{\text{vac}}$
 Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 22 (1985)

Sys. Hexagonal S.G. P6 $_{3mc}$ (186)
 a 3.24982(9) b c 5.20661(15) Å C 1.6021
 α β γ Z 2

Ref. Ibad

D $_1$ 3.68 D $_2$ ω

Color Colorless

Peak height intensities The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania USA. CAS #. [314-13-2] The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams and Bernstein (2). of λ_{vac} = 2.1. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite-type is reported by Radczewski and Schicht (4). Wurtzite. Wurtzite group, zincite subgroup. F $_{21}$ = 130.81.0071.29). PSC: hP4.

See following card

Figura 4.2. Tarjeta de ASTM

El tipo de espectro que muestran todas las películas exhiben una estructura hexagonal, cuyos parámetros de red son: $a = b$ y c , se obtuvieron a partir de la relación (para estructura hexagonal):

$$1/d^2 = (4/3)(h^2 + hk + k^2) / a^2 + (l^2 / c^2) \quad (4.2)$$

donde (hkl) son los índices de Miller relacionados con los planos de átomos, las constantes a y c son los parámetros de la red y d la distancia interplanar.

El tamaño de grano se determinó a partir de la ecuación

$$t = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta , \quad (4.3)$$

donde t es el tamaño de grano, λ la longitud de onda, $\beta = B - b$ con B el ancho de la línea de difracción medida en radianes a la mitad del pico y b el ancho mínimo del equipo, y θ el ángulo de difracción. El ancho de B se determina a partir del eje 2θ .

Cuando el difractograma de rayos-X muestre un solo pico de intensidad relativa, se dice que hay orientación o crecimiento preferencial, es decir, los granos estarán orientados en una dirección y más juntos o bien la frontera intergranular será menor; sin embargo, se pueden presentar en el difractograma varios picos de intensidad relativa donde uno de ellos

predomine sobre los demás, en este caso se dice que también hay crecimiento preferencial, por tanto, habrá en la muestra varios granos orientados en la dirección de crecimiento preferencial y otros granos orientados en direcciones diferentes a la preferencial.

La figura 4.3.a y b se muestra una red bidimensional de lo que podría ocurrir con la orientación de los granos y las fronteras de grano en el caso de crecimiento preferencial. El modelo bidimensional se ha tomado debido a su simplicidad, ya que, en el caso tridimensional la representación de esto es más complicada. La orientación de los granos estarán indicados con los índices de Miller. Estos índices representan los planos atómicos que difractan los rayos-X que inciden en la muestra.

En el caso de un difractograma de rayos-X que muestre ausencia de crecimiento preferencial, indicará, orientación aleatoria de los granos. Por tanto, habrá una frontera intergranular mayor . La figura 4.3 c muestra el arreglo de los granos y las fronteras intergranulares cuando no hay orientación o crecimiento preferencial.

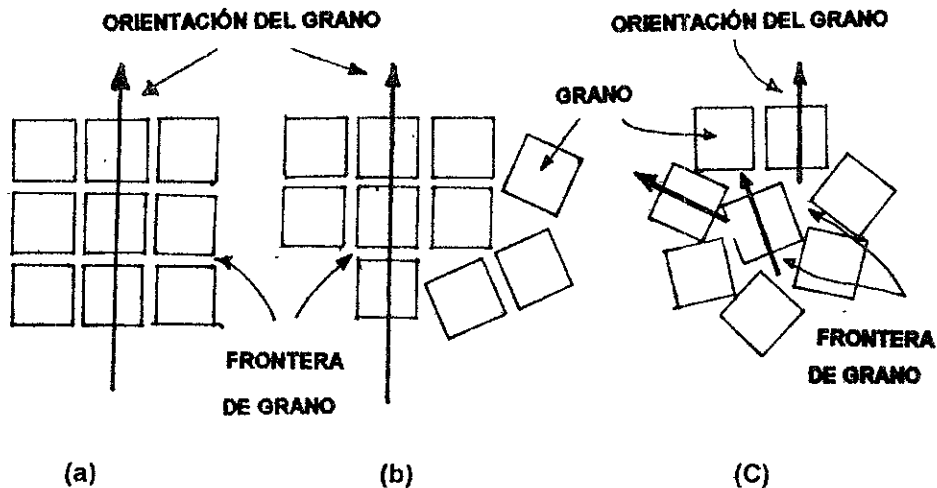


Figura 4.3. a) y b) posibles disposiciones de los granos cuando hay crecimiento preferencial. c) disposición de los granos en ausencia de crecimiento preferencial.

4.2.2- CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica de las películas se realizó por medio de dos técnicas:

(a) Técnica de cuatro puntas [99-100].- con ésta se midió la resistencia de cuadro, la cual esta relacionada con la resistividad, y

b) Efecto Hall. [99-100]- con esta se obtuvo los valores de movilidad, concentración de portadores y constante de Hall, con la cual, se determinó el tipo de portadores de carga (o tipo de semiconductor).

a) TÉCNICA DE CUATRO PUNTAS

a.1) RESISTENCIA DE CUADRO

Como puede verse en la figura 4.4, la resistencia de una sección de forma rectangular de la película (medida en la dirección paralela a la superficie de la película) esta dada por :

$$R = \rho l / d b$$

Si $l = b$, entonces $R = \rho / d = R_s$ (4.4)

Por tanto, la resistencia R_s de un cuadrado de la película es independiente del tamaño del cuadrado pero dependiente solo de la resistividad y el espesor de la película. La cantidad R_s es llamada la " resistencia de cuadro " de la película y es expresada en ohms por cuadro. Si el espesor es conocido, la resistividad se obtiene

$$\rho = d R_s \quad (4.5)$$

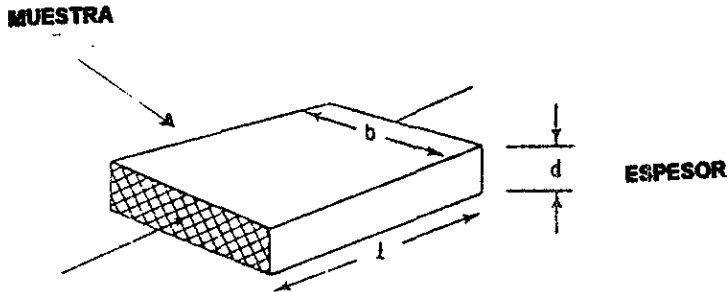


Figura 4.4. Parámetros involucrados ó relacionados con la resistencia de cuadro

a.2) MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA DE CUADRO

La resistencia de cuadro de las muestras es medida por el método de alineación de cuatro puntas (o contactos). Esta técnica consiste esencialmente en realizar medidas de voltaje y corriente, y considerar ciertos factores geométricos.

Los cuatro contactos sobre la muestra están distribuidos en línea recta y la separación entre dos puntas consecutivas están a la misma distancia. El proceso de medición consiste en hacer pasar una corriente I por los contactos de los extremos y medir la diferencia de potencial V entre los contactos de en medio (fig. 4.5). Así, la resistencia de cuadro será

$$R_s = (\pi / \ln 2) V / I \quad (4.6)$$

Si obtenemos el valor de R_s de la ecuación 4.6 entonces la resistividad de la película se puede obtener a partir de la ecuación 4.5, por tanto

$$\rho = R_s d \quad (4.7)$$

Para más información sobre la obtención de R_s revisar el apéndice I.

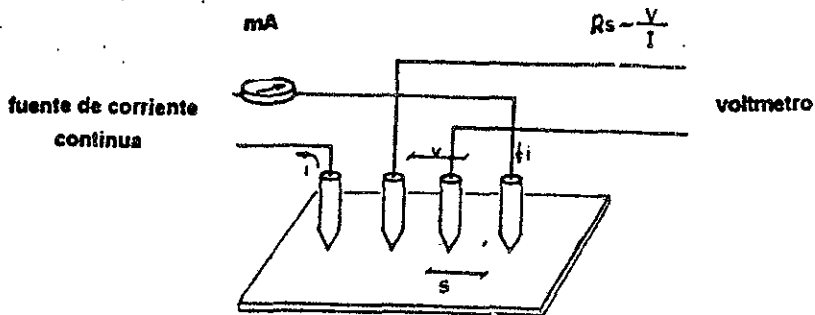


Figura 4.5 Esquema del método de cuatro puntas

b) EFECTO HALL

Existen varios métodos para determinar la concentración de portadores y/o su movilidad. El más conocido de los efectos galvanométricos es el efecto Hall (fig. 4.6). Este consiste en la aparición de un campo eléctrico en el interior del material en el cual circula una corriente eléctrica, y al mismo tiempo esta sometido a la acción de un campo magnético.

Si un campo magnético, B , es aplicado perpendicularmente a la corriente eléctrica, I , un campo eléctrico aparecerá dentro del material (llamado campo Hall), y generará una diferencia de potencial V_H llamado voltaje Hall. Una vez equilibrada la fuerza de Lorentz, $F_L = evB$, sobre los portadores de carga (en el caso de electrones, $F_L = evB$, es compensado por la acción del campo Hall $F_H = eE_H$).

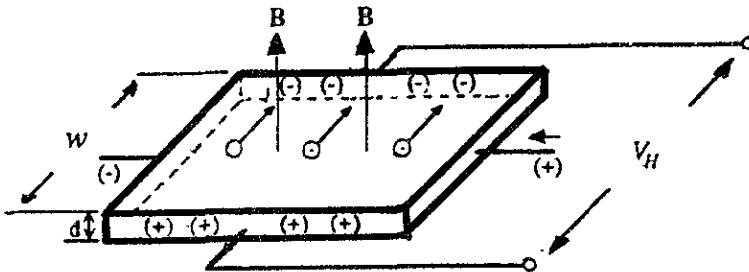


Figura 4.6 Diagrama del efecto Hall

De manera que si $E_H = V_H / w$ y $J = I / (w d) = e N v$, donde w es el ancho de la muestra, d es el espesor, v la velocidad de portadores, N la concentración de portadores y E_H es el campo Hall. Por tanto, la expresión para el voltaje Hall es:

$$V_H = -(1/eN)(I B / d) = R_H (I B / d) \quad (4.8)$$

donde $R_H = -(1/eN) \quad (4.9)$

es llamada constante Hall. La determinación de la constante Hall permite obtener la concentración de portadores de carga y deducir el tipo de conductividad (si R_H es negativo la conductividad es tipo-N o por electrones, y positiva indica conductividad tipo-P o por huecos). De la ec.4.8 tenemos

$$R_H = V_H d / I B \quad (4.10)$$

La velocidad de deriva de los portadores de carga esta dado por $V_d = \mu_d E$, con μ_d la movilidad de los portadores de carga. Sustituyendo la expresión $J = e N \mu_d E$ en la ley de Ohm

$$\sigma = J / E \quad (4.11)$$

con σ la conductividad,

entonces tenemos $\sigma = e N \mu_H \quad (4.12)$

El cambio de μ_d por μ_H significa que se trata de una movilidad Hall.

4.2.3.- CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

El espectro de transmisión de las películas se obtuvo con un equipo Perkin Elmer. A partir de éste, se tomaron dos regiones del espectro una de absorción débil en el intervalo $420 \leq \lambda \text{ (nm)} \leq 900$, y otra de absorción fuerte en la región de $350 \leq \lambda \text{ (nm)} \leq 420$. En la zona de absorción débil se determinaron las constantes ópticas de la película con el método sugerido por Manifacier [98], las cuales son: n (índice de refracción), d (espesor de la película) y α (el coeficiente de absorción) y en la zona de absorción fuerte se obtuvo el gap de la película (E_g) con el método de Roth [101], al graficar α vs $h\nu$, donde α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ la energía.

4.2.3.1 MÉTODO DE MANIFACIER

La transmitancia T para incidencia normal en un película se define como la razón de la intensidad de la radiación transmitida a la intensidad de la radiación incidente. En la figura 4.7 representamos una película delgada con un índice de refracción complejo $\eta = n - ik$, limitado por dos medios

transparentes con índices de refracción, n_0 y n_1 . Considerando una amplitud unitaria para la luz incidente, en el caso de incidencia normal la amplitud de la onda transmitida esta dada por

$$A = t_1 t_2 \exp(-2\pi i \eta d / \lambda) / [1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi i \eta d / \lambda)] \quad (4.13)$$

donde t_1 , t_2 , r_1 y r_2 son los coeficientes de transmisión y reflexión [102]

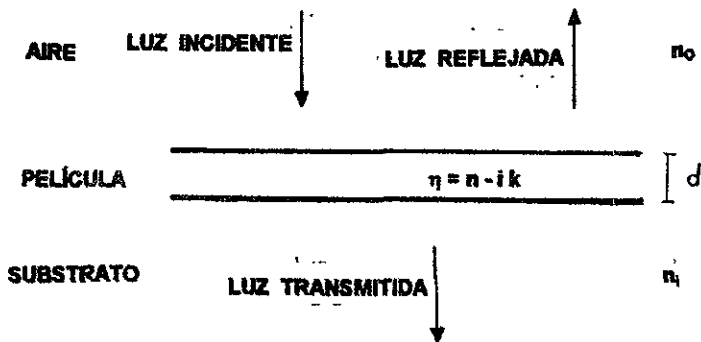


Figura 4.7 Luz reflejada y transmitida para incidencia normal en una película

La transmitancia en la película estará definida como

$$T = (n_1 / n_2) |A|^2 \quad (4.14)$$

La expresión exacta de la transmitancia [102-103] para el caso de absorción débil con $k^2 \ll (n - n_0)^2$ y $k^2 \ll (n - n_1)^2$ esta dada por:

$$T = 16n_0n_1n^2 \beta / (C_1^2 + C_2^2 \beta^2 + 2C_1C_2 \beta \cos(4\pi nd / \lambda)) \quad (4.15)$$

donde

$$C_1 = (n + n_0)(n_1 + n) ,$$

$$C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$$

y

$$\beta = \exp(-4\pi kd / \lambda) = \exp(-\alpha d) \quad (4.16)$$

con $n_0 \equiv$ índice de refracción del aire ,
 $n \equiv$ índice de refracción de la película delgada ,
 $n_1 \equiv$ índice de refracción del substrato ,
 $\alpha \equiv$ coeficiente de absorción
 $d \equiv$ espesor de la película delgada y
 $\lambda \equiv$ longitud de onda
 $k \equiv$ coeficiente de extinción

El máximo y mínimo de la transmitancia, T , se tiene cuando

$$4\pi nd / \lambda = m \pi \quad (4.17)$$

con $m = 1, 2, 3 \dots$, entonces

$$T_{\max} = 16n_0 n_1 n^2 \beta / (C_1 + C_2 \beta)^2 \quad (4.18 a)$$

$$T_{\min} = 16n_0 n_1 n^2 \beta / (C_1 - C_2 \beta)^2 \quad (4.18 b)$$

Manificier considera a T_{\max} y T_{\min} funciones continuas de λ , las cuales son las envolventes del espectro de transmisión (fig. 4.8). Del cociente de (4.18a) y (4.18b) se tiene

$$\beta = C_1 (1 - (T_{\max} / T_{\min})^{1/2}) / C_2 (1 + (T_{\max} / T_{\min})^{1/2}) \quad (4.19)$$

De las ecuaciones (4.18a) y (4.19) obtenemos

$$n = [N + (n^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (4.20)$$

donde

$$N = (n_0^2 + n_1^2) / 2 + 2n_0 n_1 (T_{\max} - T_{\min}) / T_{\max} T_{\min}$$

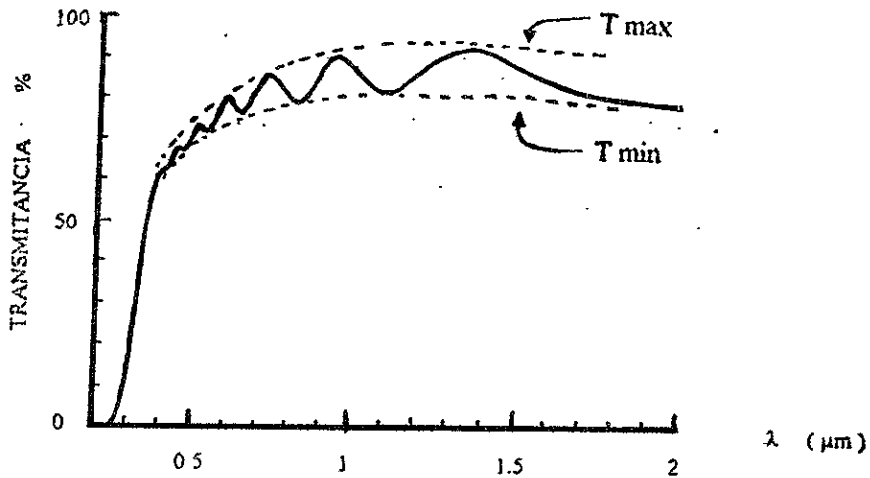


Figura 4.8 Espectro típico de transmitancia con envolventes T_{max} y T_{min}

Conociendo n podemos determinar β de la ec.4.19. El espesor d de la película puede ser determinado de dos máximos o mínimos. Esto es

$$d = M \lambda_1 \lambda_2 / 2 [n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1] \quad (4.21)$$

donde M es el número de oscilaciones entre dos extremos ($M = 1$ entre dos máximos o mínimos consecutivos; $\lambda_1, n(\lambda_1)$ y $\lambda_2, n(\lambda_2)$, son longitud de onda e índice de refracción correspondientes. Conociendo d y k podemos determinar α . Todos estos valores solo son validos para la zona de absorción débil.

4.2.3.2. MÉTODO DE ROTH

El ancho del gap de las películas se obtuvo de la gráfica de α vs $h\nu$, es decir, de la dependencia del coeficiente de absorción (en la zona de absorción fuerte) con la energía usando el método de Roth.

Para calcular el gap debemos identificar el valor de energía $E_1 = h\nu_1$, el cual es el punto donde se tiene la inflexión de la función $\alpha = \alpha(h\nu)$ y $E_2 = h\nu_2$ es la intersección de la recta tangente en el punto de inflexión con el eje $h\nu$, como se indica en la figura 4.9. Por tanto, el gap esta dado por

$$E_g = (3 E_1 + E_2) / 4 \quad (4.22)$$

Es importante considerar que arriba de la densidad crítica de portadores de carga de Mott $n \geq n_c = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, éste método es el utilizado para la determinación del gap [101].

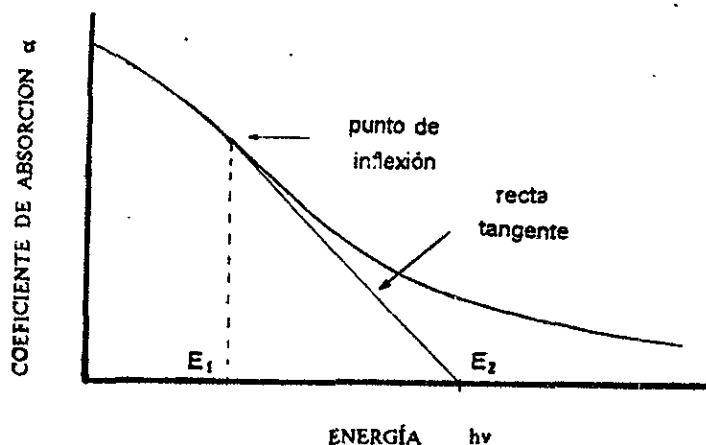


Figura 4.9 Diagrama para encontrar el gap (E_g) por el método de Roth.

4.2.4 EVALUACIÓN DE CONTACTOS CONDUCTORES TRANSPARENTES

Es común que en todas las aplicaciones de conductores transparentes optimizar los parámetros eléctricos y ópticos dependiendo del dispositivo o aplicación requerida. Para varias aplicaciones la resistencia de cuadro o de capa

y la transmisión óptica son los parámetros más importantes que se deben considerar. Las herramientas comúnmente utilizadas para evaluar los contactos conductores transparentes son las figuras o factores de mérito.

Haacke [108] definió la figura de mérito como

$$\Phi_{TC} = T^{10} / R_s = \sigma d \exp (-10 \alpha d) \quad (4.23)$$

donde T es la transmisión óptica en el visible, R_s es la resistencia de cuadro, σ la conductividad, α el coeficiente de absorción y d el espesor de la película. Para un material dado, Φ_{TC} es función del espesor.

Otras figuras de mérito utilizadas son: la definida por Fraser y Cook [109] que da más importancia a la resistencia de cuadro ($\Phi_{TC} T / R_s$), o bien , la definida por Jain y Kulshreshtha el cual es independiente del espesor ($F = - R_s \ln T = \alpha / \sigma$). Esta definición es usual para hacer comparaciones entre dos conductores transparentes con el mismo espesor

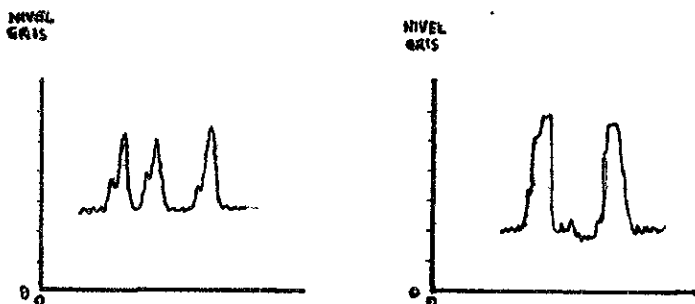
4.2.5 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas delgadas de ZnO:In se realizó en un microscopio SEM JEOL 5200 y nos permitió obtener información morfológica y topológica de la superficie y de los granos que la conforman, así como de su evolución con el aumento de la temperatura. El estudio morfológico estuvo apoyado con un analizador de imágenes (Quantimet 500).

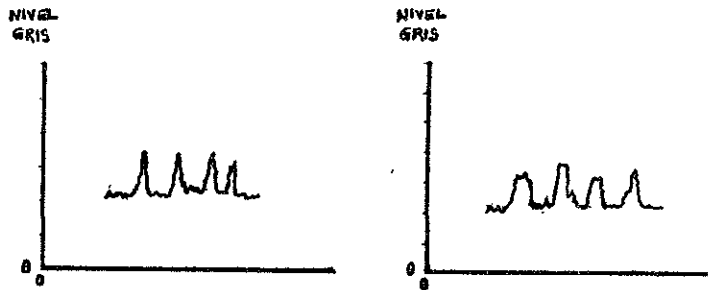
De las fotografías de SEM se tomaron zonas para estudiar los perfiles (o rugosidad) de la superficie de las películas entre los puntos A y B. El estudio de los perfiles lo haremos definiendo dos tipos de rugosidad:

a) RUGOSIDAD UNIFORME. Por rugosidad uniforme debemos entender que los perfiles se verán de la siguiente manera:

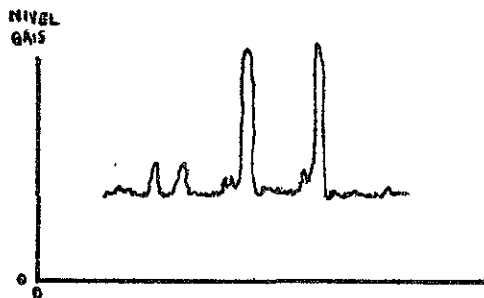
i) Con crestas altas y anchos similares. Por ejemplo



ii) Con crestas bajas y anchos similares. Por ejemplo

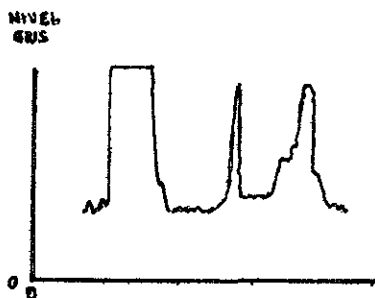


iii) Tener uno o dos de los perfiles de los casos anteriores pero en diferentes zonas de la región estudiada. Por ejemplo

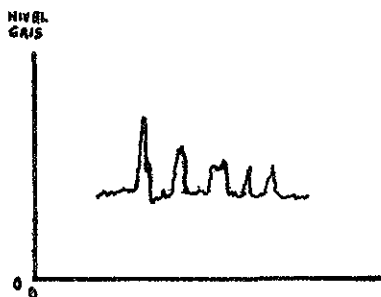


b) RUGOSIDAD NO UNIFORME. Por rugosidad no uniforme debemos entender que los perfiles se verán :

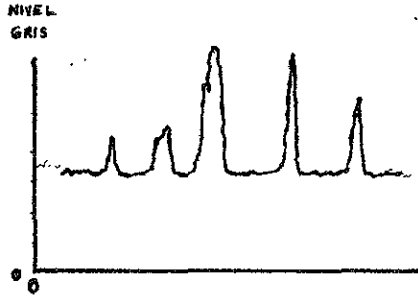
i) Con crestas altas y anchos diferentes. Por ejemplo



ii) Con crestas bajas y anchos diferentes. Por ejemplo



iii) Una combinación de los casos anteriores. Por ejemplo



El nivel de gris (eje y) en las gráficas indica la altura de las crestas y el ancho (en el eje x) de las crestas esta dado pixeles.

En el estudio de la superficie de la película se obtuvieron los tamaños de los granos, así como su forma y orientación. La redondez se considera como un factor de forma el cual da el valor mínimo de uno para el círculo mientras que la anisotropía nos ayuda a describir la orientación del campo, es decir, si la propiedad estudiada (la forma del grano) es diferente en direcciones diferentes.

Así pues, si la redondez de los granos es uno entonces diremos que estos tienen forma circular; y si el valor de anisotropía es menor que uno entonces el grano estará elongado horizontalmente y si mayor que uno la

elongación será vertical, todo esto en relación con la imagen desplegada valor de redondez cercano a uno se dirá que los granos tienen forma parecida al círculo.[105]. Todos los resultados obtenidos para el tamaño de grano, redondez, y anisotropía se consiguieron de un espacio muestral de 150 datos por muestra.

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.3.1 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Las figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 muestran difractogramas de rayos-X de películas delgadas de Zn:O y ZnO:In. El estudio estructural de estas películas solo se hará a las temperaturas de crecimiento de 400, 450 y 500 °C. Las gráficas mencionadas anteriormente muestran difractogramas de películas a otras temperaturas de crecimiento y fueron agregadas solo para ayudar a seguir el proceso de crecimiento de las películas.

La figura 4.10 muestra los difractogramas de rayos-X para películas de ZnO sin impurificar crecidas a diferentes temperaturas. El crecimiento preferencial se da en la dirección (002) con el aumento la temperatura. La orientación preferencial esta fuertemente marcada a temperaturas mayores a 450 °C. Los tamaños de grano para estas películas se midieron con la ec.4.3 a las temperaturas de crecimiento de 400, 450 y 500 °C, y en las direcciones (002) y (101), estos se indican en la tabla 4.1. El tamaño de grano mayor lo obtuvimos a 500 y 450 °C para las direcciones (002) y (101) respectivamente.

Tabla 4.1. Mediciones por rayos-X del tamaño de grano de películas delgadas de ZnO sin impurificar

temperatura °C	t ₍₀₀₂₎ nm	t ₍₁₀₁₎ nm
400	-	18
450	24	24
500	35	-

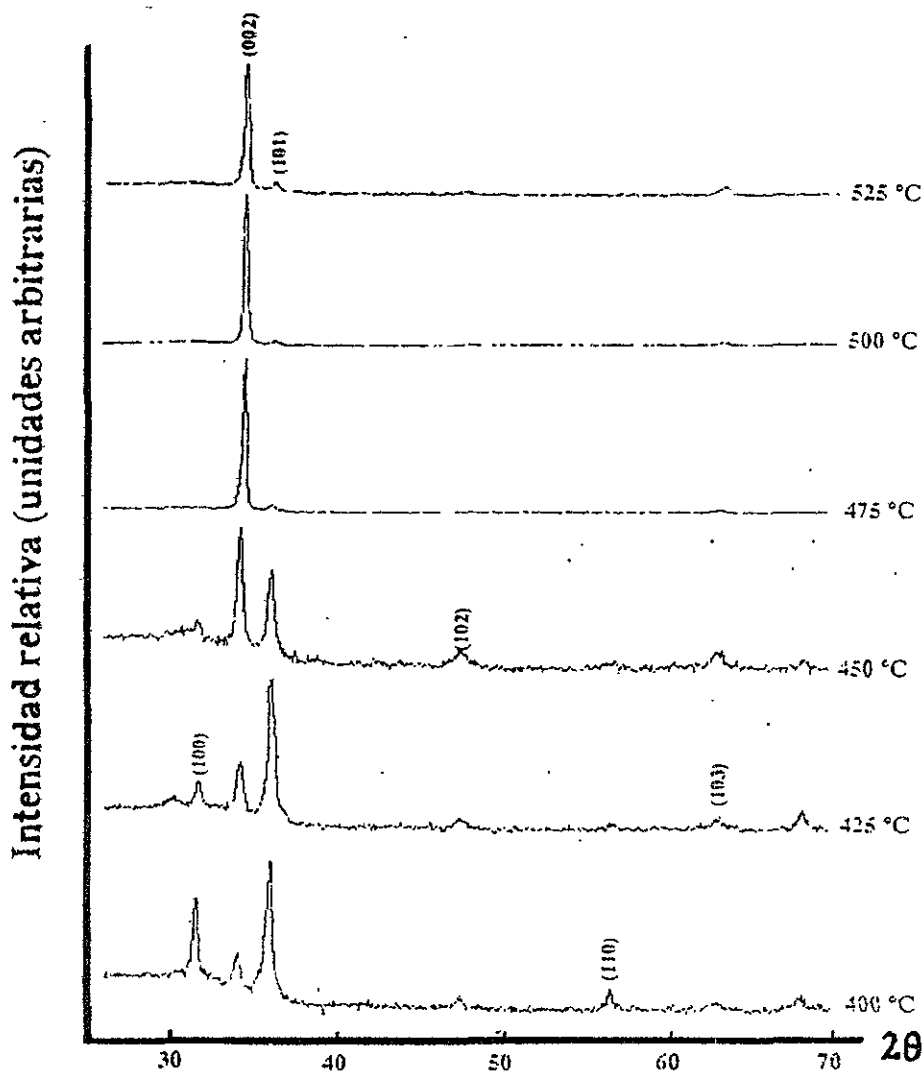


Figura 4.10 Difractogramas de rayos-X de películas delgadas de ZnO sin impurificar a diferentes temperatura de crecimiento

La figura 4.11 muestra los difractogramas de rayos-X para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato de indio. La estructura de éstas es hexagonal y sus parámetros de red son: $a = 3.234 \text{ \AA}$ y $c = 5.180 \text{ \AA}$ obtenidos de la ec.4.1 y son los que se reportan para ZnO polvos (fig.4.2). Estas películas a temperaturas mayores o iguales a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ muestran crecimiento preferencial en la dirección (101). Sin embargo, a esas temperaturas también existen granos orientados en las direcciones (100) y ((002) que afectan al crecimiento preferencial. La presencia de otras orientaciones de granos a estas temperaturas producirá mayor separación entre ellos, cuando granos de orientaciones diferentes se encuentren cerca (ver fig. 4.3 b).

A $400 \text{ }^\circ\text{C}$ el difractograma muestra que no hay orientación o crecimiento preferencial, por lo que, habrá mayor separación o espacio entre los granos (ver fig.4.3). El tamaño de grano de estas películas se midió con la ecuación 4.3 para las direcciones (002) y (101) y sus valores se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Tamaño de grano de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato de indio obtenidos por rayos-X.

temperatura $^\circ\text{C}$	$t_{(002)}$ nm	$t_{(101)}$ nm
400	25	29
450	29	40
500	25	29

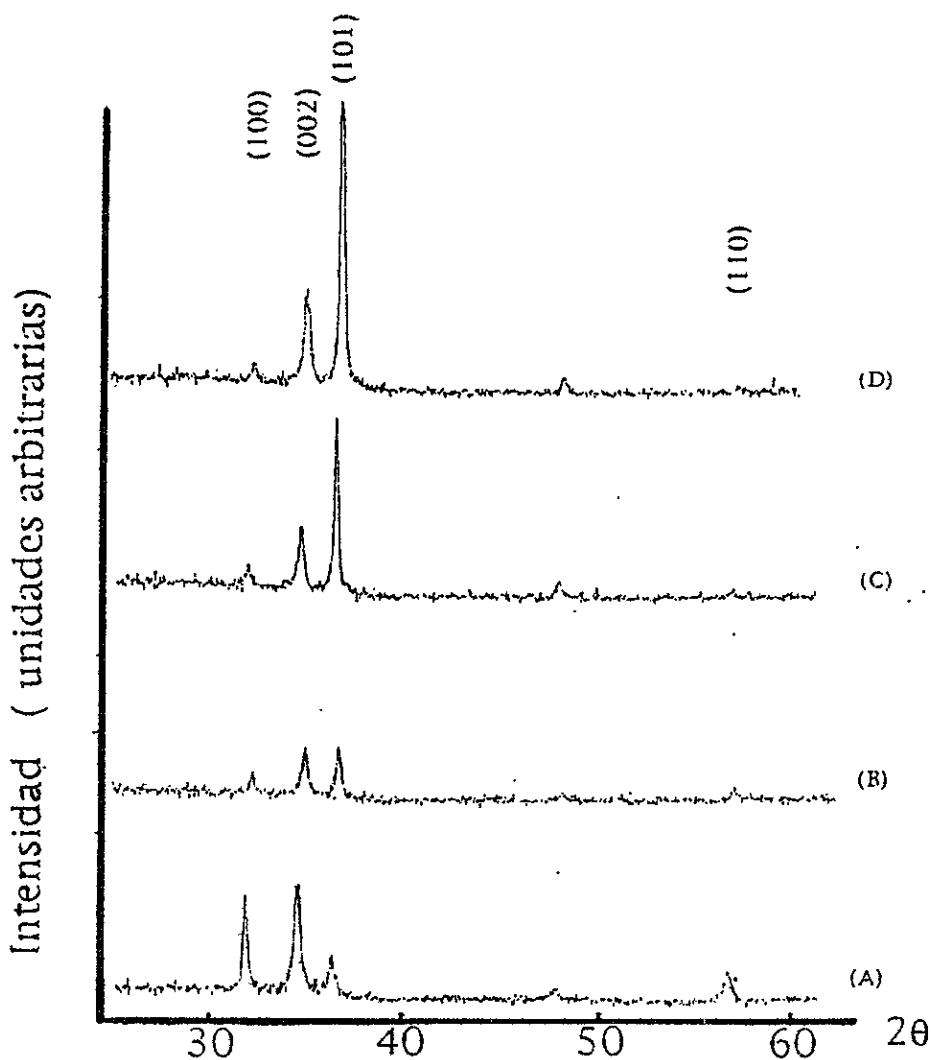


Figura 4.11 Difractogramas de rayos-X de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato de indio a las siguientes temperaturas de crecimiento: (A) 350, (B) 400, (C) 450 y (D) 500.

La figura 4.12 muestra los difractogramas de rayos-X para películas delgadas de ZnO impurificadas con nitrato de indio. Los parámetros de red son : $a = 3.281 \text{ \AA}$ y $c = 5.190 \text{ \AA}$. Los difractogramas muestran que el crecimiento preferencial se tiene en la dirección (101) a temperaturas mayores o iguales a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, en nitrato 400 además existen granos que están orientados en las direcciones (100), (002), (110) y la (112), produciendo zonas con mayor espacio entre granos debido a la presencia de estos, aun habiendo orientación preferencial de granos en la dirección (101). De la misma manera, para nitrato 500 hay granos con orientaciones (100), (002), (102) y (112), produciendo un efecto similar al de nitrato 400.

Para nitrato 450 se observa predominantemente crecimiento preferencial en (101). La presencia de otras direcciones como (100), (002) y (112) afectará en menor grado al crecimiento preferencial, debido a que, sus intensidades relativas son pequeñas. Los tamaños de los granos medidos en la dirección (101) son " iguales " como lo indica la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Tamaño de grano de las películas delgadas de ZnO:In impurificadas con nitrato de indio obtenidos por rayos-X.

temperatura $^\circ\text{C}$	$t_{(002)}$ nm	$t_{(101)}$ nm
400	25	41
450	-	40
500	-	40

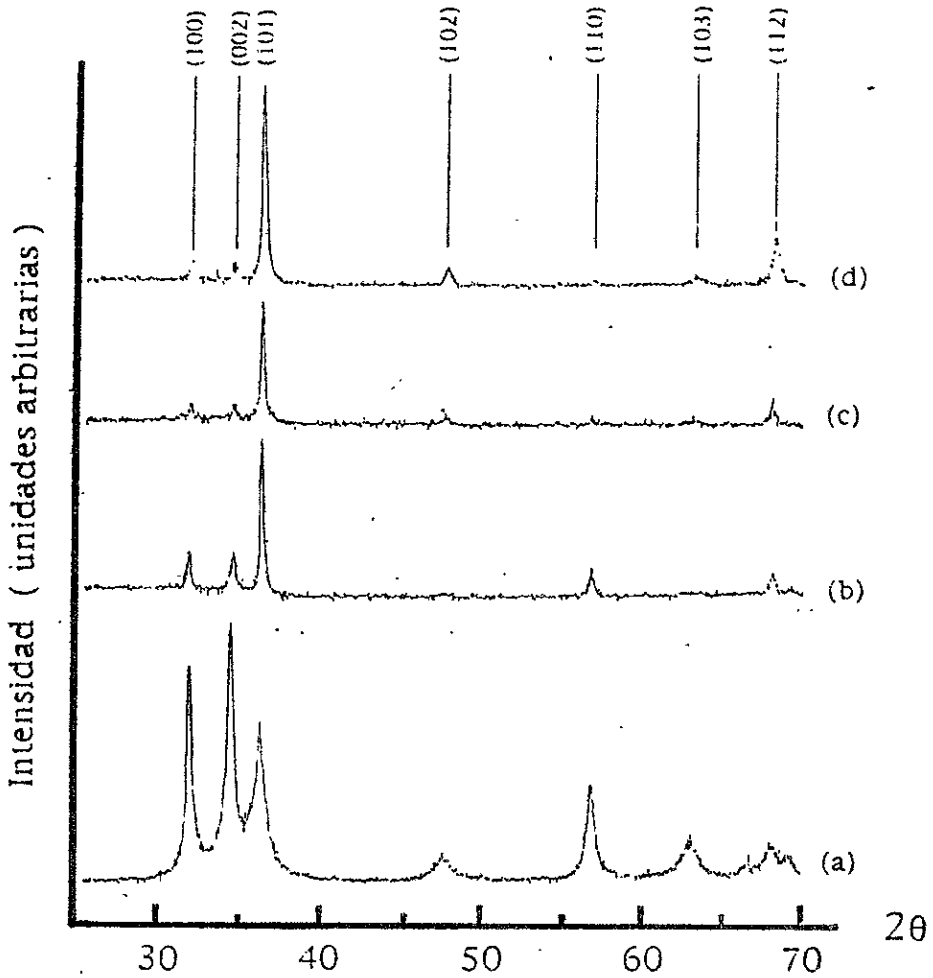


Figura 4.12 Difractogramas de rayos-X de películas de ZnO impurificadas con nitrato de indio y crecidas al las temperaturas de (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C y (d) 500 °C.

La figura 4.13 muestra los difractogramas de rayos-X de películas delgadas de ZnO impurificadas con sulfato de indio. Los parámetros de red se obtuvieron a partir de estos y los valores obtenidos fueron: $a = 3.280 \text{ \AA}$ y $c = 5.082 \text{ \AA}$. Los difractogramas a todas las temperaturas muestran que hay granos orientados en las direcciones (101), (102) y (112). El crecimiento preferencial en todas las películas está en la dirección (101); sin embargo, el crecimiento fue afectado en mayor o menor grado por la presencia de otras orientaciones. Para sulfato 400 se tiene que el pico de intensidad relativa para el crecimiento preferencial es el menor de todas las películas, por lo que, la presencia de las otras orientaciones alteró mayormente al crecimiento preferencial.

En las gráficas se observa crecimiento preferencial en la dirección (101). Los tamaños de grano se midieron en esta dirección y los valores se muestran en la tabla 4.4. La tabla indica que el tamaño de grano mayor se tiene a 400 y 500 °C.

Tabla 4.4. Tamaño de grano obtenidos por rayos-X de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con sulfato de indio.

Temperatura °C	$t_{(002)}$ nm	$t_{(101)}$ nm
400	-	33
450	-	25
500	-	33

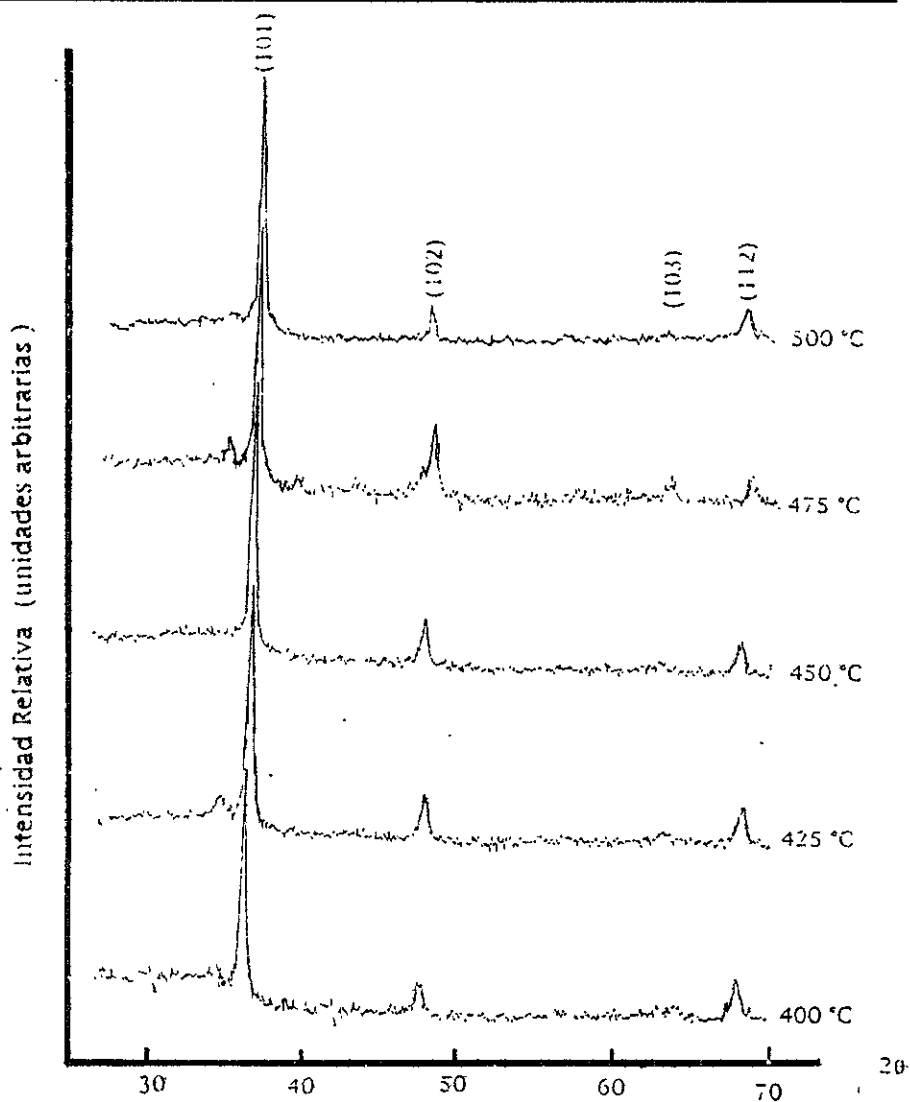


Figura 4.13 Patrones de difracción de rayos-X de películas de ZnO impurificadas con sulfato de indio a las temperaturas de (a) 400 °C, (b) 425 °C, (c) 450 °C y (d) 475 °C y e) 500 °C.

4.3.2.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La figura 4.14 muestra el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura del sustrato, T_s , para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con **acetato, nitrato y sulfato de indio**, cabe recordar que los valores de resistividad se obtuvieron por el método de cuatro puntas. Aquí, observamos que para **acetato** hay un decrecimiento de la resistividad entre 400 y 450 °C, y posteriormente un aumento entre 450 y 525 °C; su valor mínimo de resistividad se tiene a 450 °C.

Las películas impurificadas con **nitrato y sulfato** de indio muestran un decrecimiento en la resistividad con el aumento de la temperatura. El valor mínimo de resistividad se alcanza aproximadamente a $T_s = 500$ °C. El comportamiento de las resistividades de las películas muestran que, las películas de menor resistividad son las que se impurificaron con acetato de indio.

Los valores de resistividad y resistencia de cuadro para estas películas se encuentran resumidas en la tabla 4.5, notar que, estamos solo considerando los valores de ρ y R_s para temperaturas de 400, 450 y 500 °C, mientras que en las gráficas de resistividad tenemos más valores de resistividad a las indicadas en la tabla, ya que, para tener una descripción más clara del comportamiento de la resistividad era necesario obtener valores intermedios.

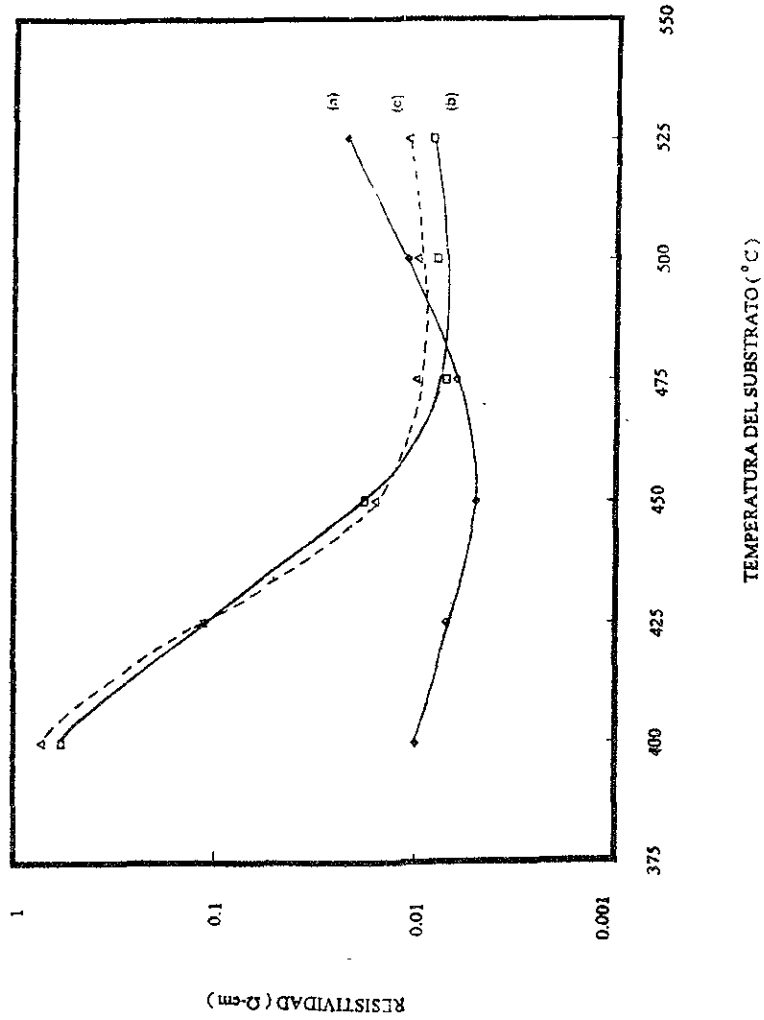


Figura 4.14. Variación de la resistividad de las películas de ZnO:In impurificadas con (a) acetato , (b) nitrato y (c) sulfato de indio

Tabla 4.5. Resultados de resistencia de cuadro y resistividad de las películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato, nitrato y sulfato de indio a temperaturas de crecimiento de 400, 450 y 500 °C.

T(°C)	ACETATO		NITRATO		SULFATO	
	R _s (Ω / □)	ρ (Ω cm)	R _s (Ω / □)	ρ (Ω cm)	R _s (Ω / □)	ρ (Ω cm)
400	150	10 x 10 ⁻³	8.6x10 ³	590 x 10 ⁻³	12x10 ³	708 x 10 ⁻³
450	77	4.4 x 10 ⁻³	330	19 x 10 ⁻³	240	16 x 10 ⁻³
500	100	10 x 10 ⁻³	110	7 x 10 ⁻³	144	9 x 10 ⁻³

La tabla 4.6 muestra los resultados de las propiedades eléctricas de las películas delgadas de **ZnO:In impurificadas con acetato, nitrato y sulfato de indio** obtenidas por efecto Hall. Los valores reportados en esta tabla son la movilidad (μ), concentración de portadores (n) y constante de Hall (R). La tabla indica que los valores de la constante Hall para todas la películas es negativa, por tanto, los portadores de carga en estas son electrones, es decir, el material es un semiconductor tipo n. Los valores altos de movilidad Hall para nitrato y sulfato se presenta a 450 y 500 °C respectivamente, mientras que se para acetato encuentra a 400°C.

Tabla 4.6 Resultados de las propiedades eléctricas para ZnO:In impurificadas con (a) acetato, (b) nitrato y (c) sulfato de indio obtenidas del efecto Hall. Las cantidades μ , n , R , son movilidad, concentración de portadores y constante Hall respectivamente.

	T °C	μ [cm ² / Vs]	n [cm ⁻³]	R
(a) acetato	400	4.264282	- 1.17 e20	-0.053291
	450	2.476218	-1.02 e20	-0.061357
	500	0.152395	-1.08 e20	-0.05804
(b) nitrato	400	12.461	-0.90e18	-0.692714
	450	12.8975	- 2.37e19	-0.263744
	500	11.2281	- 2.33e19	-0.267588
(c) sulfato	400	10.1447	-7.24 e19	-0.086231
	450	3.097771	-2.66 e 19	-0.234422
	500	21.0270	-1.71 e 19	-0.364523

4.3.3 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Las figuras 4.15, 4.16 y 4.17 muestran los espectros de transmitancia para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato, nitrato, y sulfato de indio respectivamente. En cada caso se obtuvieron los espectros de transmitancia de películas crecidas a las temperaturas de 400, 450 y 500 °C. En estas muestras se consiguió en acetato la mejor transmitancia ($T \approx 80\%$) a las temperaturas de 400 y 500 °C; para los nitratos la mejor transmitancia ($T \approx 85\%$) se consiguió a las temperaturas de 400 y 450 °C, en ambos casos estos valores se obtuvieron en el intervalo de 400 a 900 nm (zona de absorción débil). Las películas preparadas con sulfatos tienen su mejor transmitancia ($T \approx 72\%$) a las temperaturas de 400 y 500 °C, en el intervalo de 450 a 900 nm (zona de absorción débil). Las películas de mejor transmitancia fueron las impurificadas con nitrato a temperaturas de crecimiento de 400 y 450 °C.

En zona de débil absorción obtuvimos el índice de refracción de las películas en función de la longitud de onda. Las figuras 4.18, 4.19 y 4.20 muestran el comportamiento de los índices de refracción de películas impurificadas con acetato, nitrato y sulfato de indio respectivamente a las diferentes temperaturas de crecimiento, estos valores se encuentran entre 1.75 y 2.

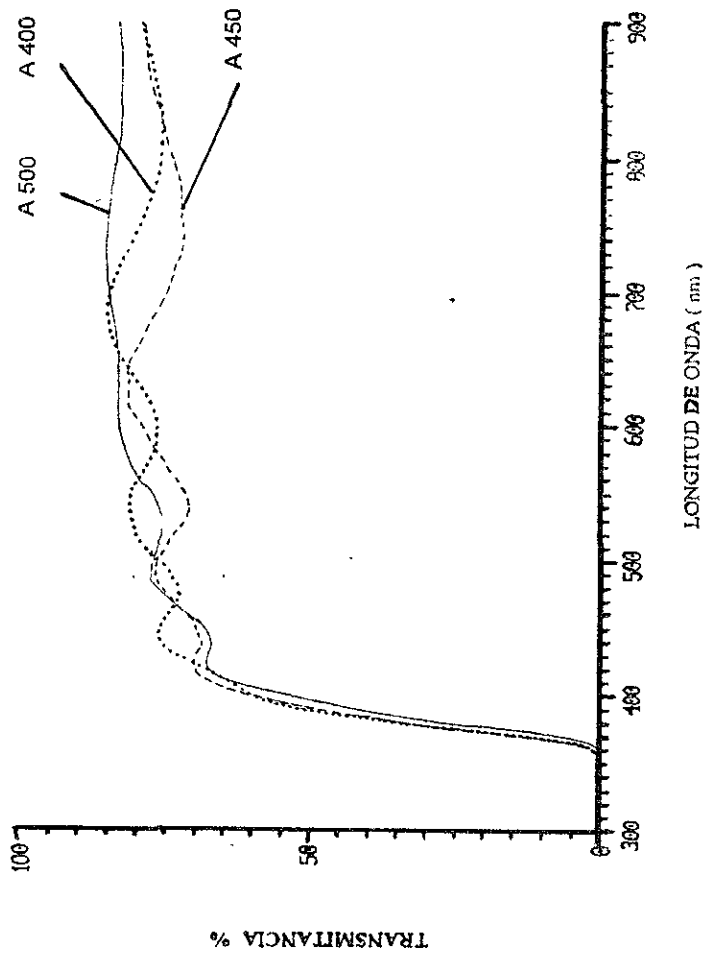


Figura 4.15. Espectros de transmitancia para películas de ZnO:In impurificadas con acetato de indio crecidas a las siguientes temperaturas: a) 400 °C (...), b) 450 °C (---) y c) 500 °C (—)

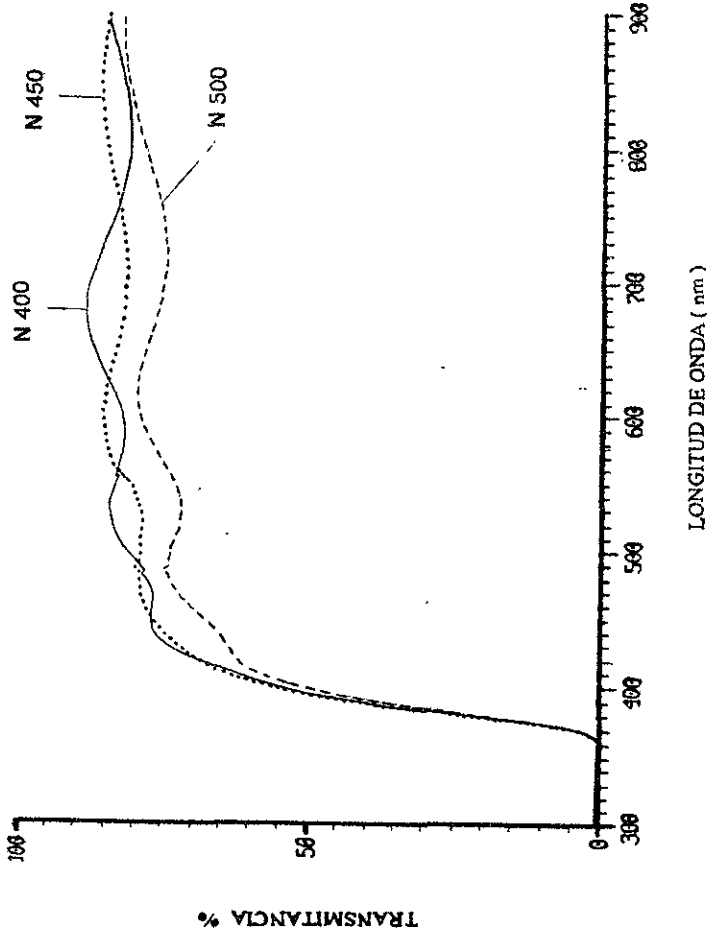


Figura 4.16. Espectros de transmitancia para películas de ZnO:In impurificadas con nitrato de indio crecidas a las siguientes temperaturas: a) 400 °C (—), b) 450 °C (···) y c) 500 °C (- - -).

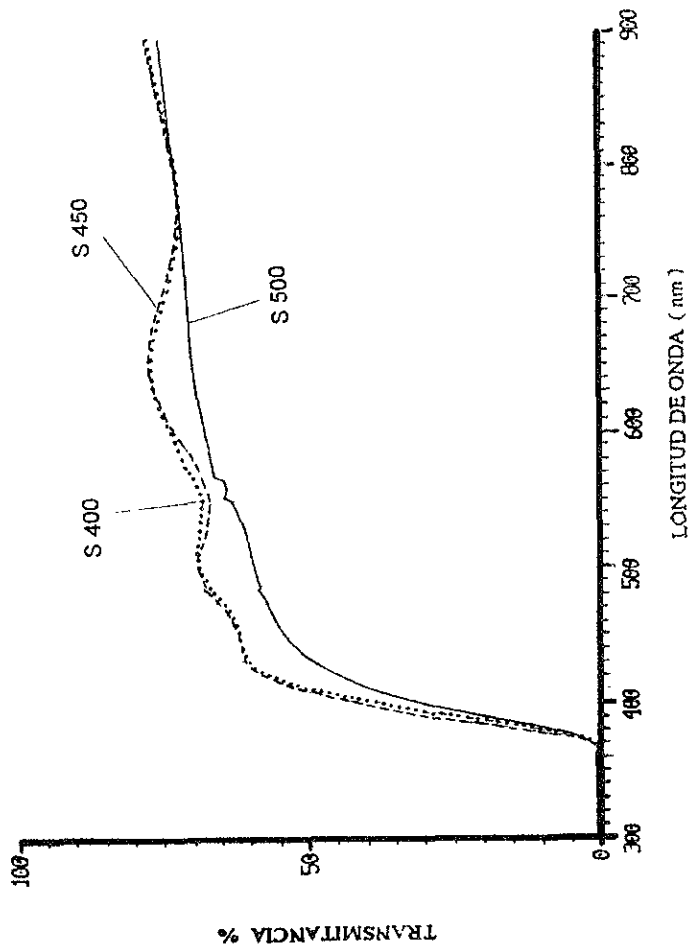
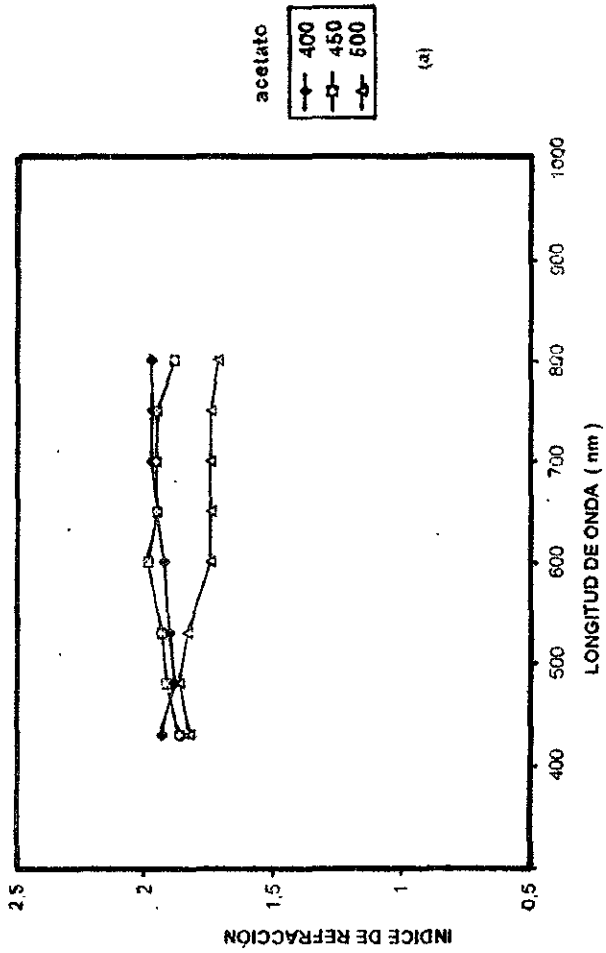


Figura 4.17. Espectros de transmitancia para películas de ZnO:In impurificadas con sulfato de indio crecidas a las siguientes temperaturas: a) 400 °C (---), b) 450 °C (___) y c) 500 °C (...).



(a)

Figura 4.18. Gráficas del índice de refracción en función de la longitud de onda para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato de indio a temperaturas de crecimiento de 400, 450 y 500 °C.

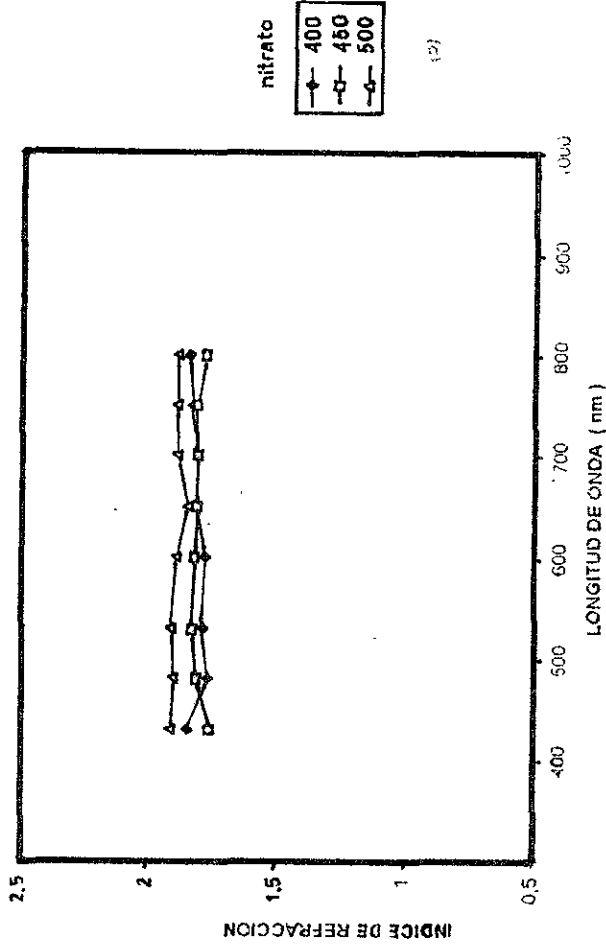


Figura 4.19. Gráficas del índice de refracción en función de la longitud de onda para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con nitrato de indio a temperaturas de crecimiento de 400, 450 y 500 °C

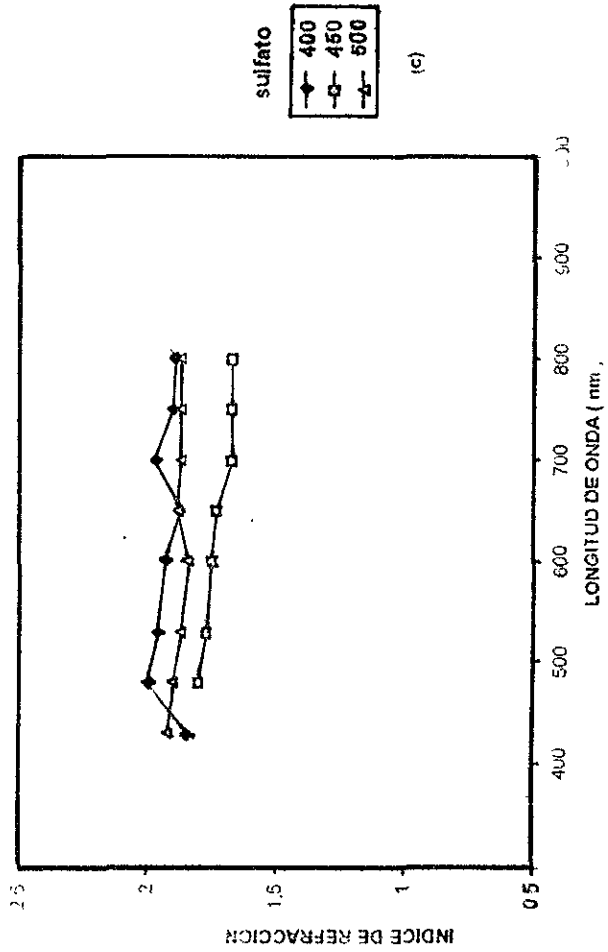


Figura 4.20. Gráficas del índice de refracción en función de la longitud de onda para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con sulfato de indio a temperaturas de crecimiento de 400, 450 y 500 °C

Los valores promedios para el índice de refracción (n) y espesor (d) se calcularon a partir de las ecuaciones 4.20 y 4.21 (en zona de absorción débil), los cuales están indicados en la tabla 4.7. Los valores de espesores mostrados en esta tabla corresponden a la observación hecha al crecer la película, ya que cuando se observa un tercer color verde en el crecimiento de la película se estima que esta ha alcanzado un espesor de aproximadamente 600 nm.

Tabla 4.7. Constantes ópticas para películas de ZnO:In impurificadas con (a) acetato, (b) nitrato y (c) sulfato de indio en la zona de débil absorción.

	T [°C]	n	d
(a) acetato	450	1.88	656
	450	1.93	571
	500	1.70	967
(b) nitrato	400	1.79	688
	450	1.83	570
	500	1.84	612
(c) sulfato	400	1.83	598
	450	1.74	667
	500	1.83	624

La figura 4.21 muestran la dependencia del coeficiente de absorción α (en zona de absorción fuerte) en función de la energía del fotón $h\nu$. Para ZnO:In impurificadas con acetato de indio la figura muestra un comportamiento similar a todas las temperaturas. El ancho del gap de las películas fue deducido de las gráficas de α vs $h\nu$ usando el método de Roth [101]. Estos valores se obtuvieron con la ecuación 4.22. La tabla 4.8 muestra los valores del gap óptico los cuales se encuentran entre 3.3 y 3.4 eV Estos valores son similares a los reportados por otros autores.

Tabla 4.8 Resultados de la medición del gap óptico para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato.

T [°C]	Eg [eV]
400	3.38882
450	3.37696
500	3.38797

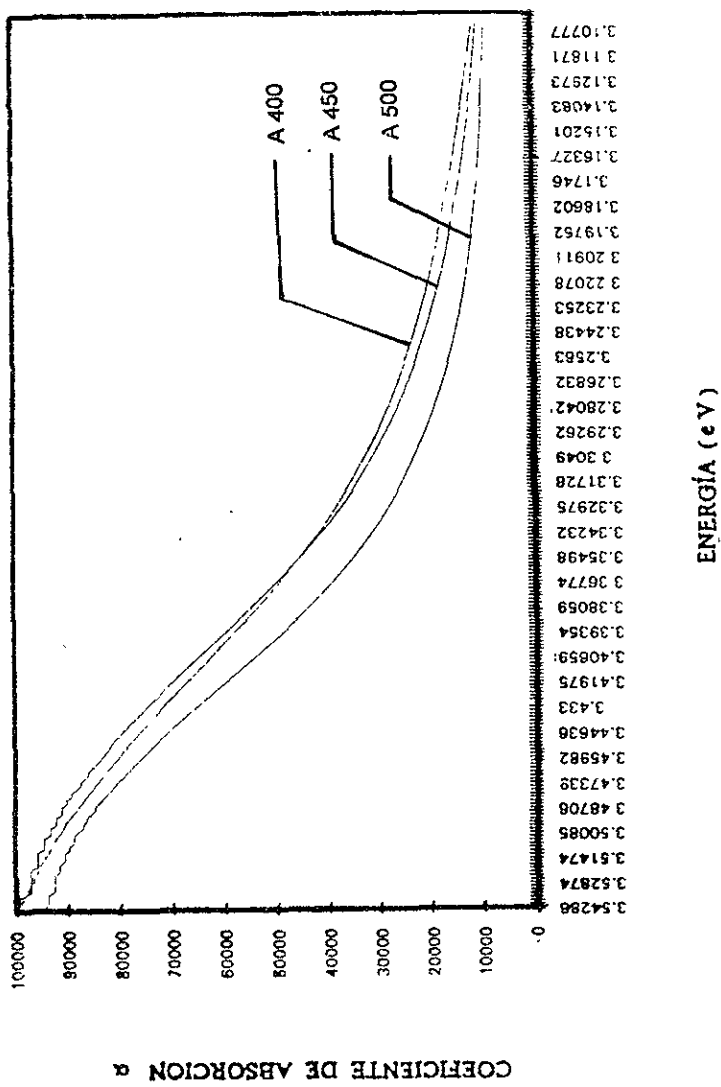


Figura 4.21. Gráfica de α vs h para películas de ZnO:In impurificadas con acetato de indio crecidas a las temperaturas de a) 400 °C, b) 450 °C y c) 500 °C

4.3.4 RESULTADOS DE EVALUACIÓN DE CONTACTOS CONDUCTORES TRANSPARENTES

La tabla 4.9 muestra los valores de figura de mérito, ϕ_{TC} , para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato, nitrato y sulfato de indio, y a las temperaturas de crecimiento de 400, 450 y 500 °C. Las figuras de mérito indicadas en la tabla muestran que estos valores oscilan entre 10^{-4} y 10^{-3} , a las temperaturas de crecimiento de 400 y 450 °C con los tres impurificantes. Los resultados obtenidos son equivalente a los encontrados por otros autores para el ZnO.

Tabla 4.9 Valores de la figura de mérito para películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato, nitrato y sulfato de indio a temperaturas de crecimiento de 400, 450 y 500 °C.

	ACETATO	NITRATO	SULFATO
T (°C)	T^{10} / R_s	T^{10} / R_s	T^{10} / R_s
400	7×10^{-4}	2×10^{-5}	6×10^{-5}
450	9×10^{-4}	5×10^{-4}	2×10^{-3}
500	1×10^{-3}	5×10^{-4}	2×10^{-3}

4.6.2. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE SEM

En la figura 4.22 se muestran las imágenes de la superficie de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato de In. La fig.4.22.a. muestra la película de acetato 400, aquí observamos regiones claras y otras oscuras. En las zonas claras la película se muestra uniforme mientras que en las zonas oscuras parece que la película creció de manera diferente a las zonas claras. En la fig.4.22.b. correspondiente a la película de acetato 450 se observan zonas claras (zonas uniformes) con pequeños huecos, esto indica que la temperatura esta ayudando a la reacción química y al mismo tiempo a un crecimiento más uniforme de la película sobre el sustrato, y en la fig.4.22.c se muestra la película de acetato 500 cuyo crecimiento fue un poco más uniforme.

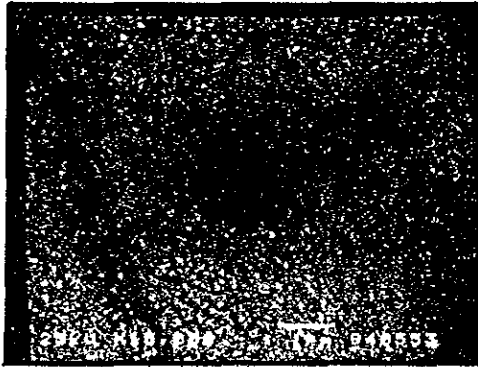
La figura 4.24 muestra los perfiles para películas impurificadas con acetato de indio, estos perfiles se tomaron de imágenes de zonas ampliadas de las películas mencionadas anteriormente (fig.4.23), estas imágenes se obtuvieron con un analizador de imágenes (Quantimet 500). Para la película de acetato 400 (fig. 4.24 a) podemos distinguir tres regiones, dos regiones de crestas altas y anchos similares (intervalos de 0 a 180 y de 300 a 368) y otra de crestas bajas y anchos similares en el intervalo de 180 a 300 (Los intervalos están en el eje x) esto indica que la película es de rugosidad uniforme.

Para acetato 450 el perfil (fig. 4.24 b) muestra crestas altas cuyo nivel de gris varían entre 190 y 250, y crestas bajas que varían de nivel de gris de 90 a 160. Los anchos de estas crestas no son similares. Esta película la podemos clasificar como de rugosidad no uniforme. En la película de acetato 500 el perfil muestra dos zonas: de 0 a 200 y de 200 a 368 (en el eje x), una con crestas altas y anchas, y otra de crestas bajas y anchas respectivamente. A esta película la podemos clasificar como de rugosidad uniforme.

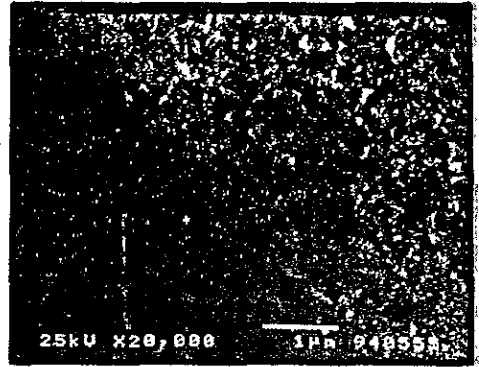
La tabla 4.10 muestra los correspondientes tamaños de grano, redondez y anisotropía para cada película. Los valores de redondez para las tres películas indican que los granos no tienen forma circular, ya que los valores de estas son diferentes de uno, y para que se tenga la forma circular se requiere de un valor de redondez igual a uno. La orientación de los granos la podemos determinar a partir del valor de anisotropía. Este valor para las tres películas es menor a uno, por tanto, la orientación de estos es horizontal.

Tabla 4.10 Resultados de la morfología de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con acetato de indio

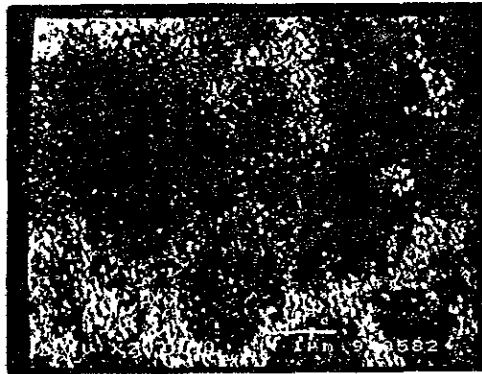
TEMPERATURA DE LA MUESTRA	TAMAÑO DE GRANO nm	REDONDEZ	ANISOTROPIA
400 °C	84	1.726	0.823
450 °C	74	2.528	0.681
500 °C	54	2.620	0.651



(a)

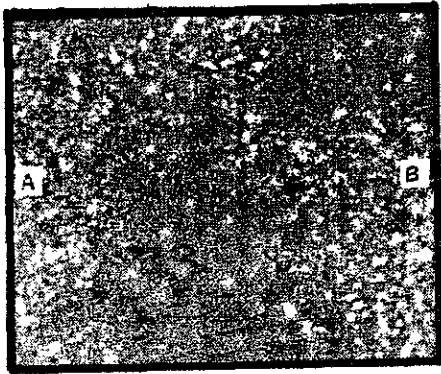


(b)

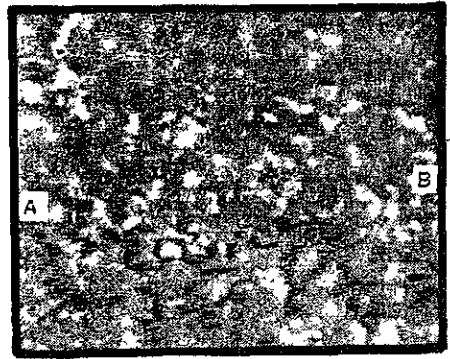


(c)

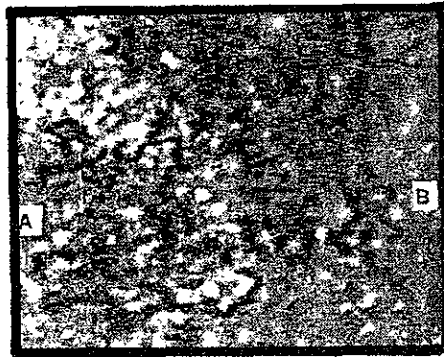
Figura 4.22. Fotografías de SEM de películas delgadas ZnO:In impurificadas con acetato de indio a temperaturas de crecimiento de (a) 400 °C, (b) 450 °C y (c) 500.°C



(a)

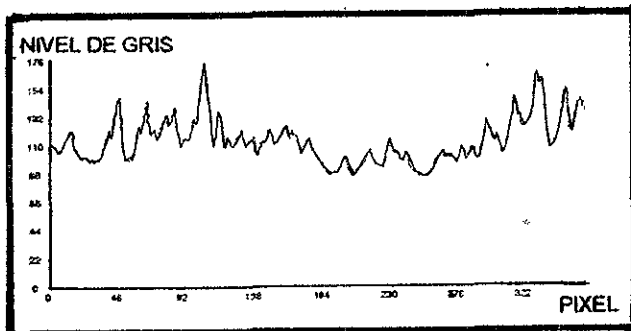


(b)

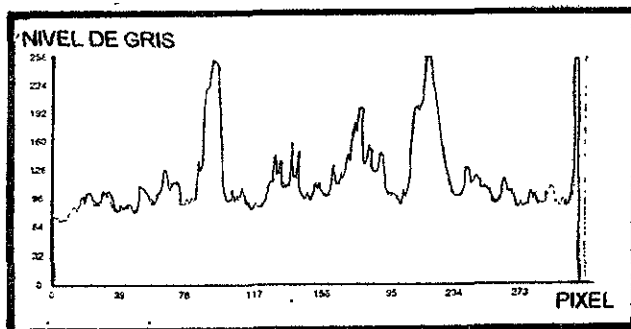


(c)

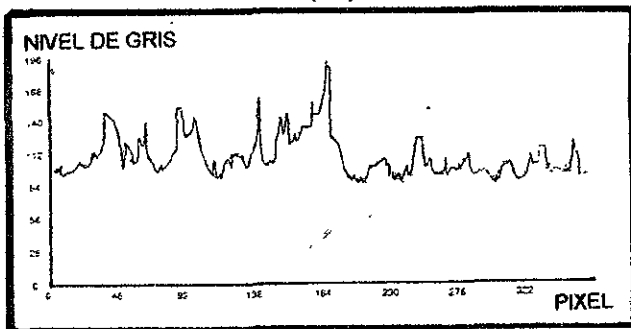
Figura 4.23. Fotografías de SEM de imágenes ampliadas de la figura 4.22



(a)



(b)



(c)

Figura 4.24. Perfiles de películas de ZnO:In de la figura 4.23.

La figura 4.25. muestra fotografías de SEM para películas preparadas con nitrato de zinc a temperaturas de (a) 400 °C, (b) 450 °C y (C) 500 °C. Las tres películas se muestran con un crecimiento uniforme sobre el sustrato y también con una textura piramidal en los tres casos. Este tipo de textura es la adecuada para celdas solares [104]. Sus fotografías ampliadas se muestran en la figura 4.26. De esta región obtuvimos los perfiles (o rugosidad) de las películas entre los puntos A y B.

Para la película de nitrato 400 (fig. 4.26 a) su perfil (fig. 4.27 a) muestra que hay pocas crestas cuyos nivel de gris (o alturas de las crestas) varía entre 140 y 170, los anchos de estos son muy parecidos en la zona de 46 a 156 (sobre el eje x) y en las otras zonas se observan pocas crestas, esta película la podemos clasificar como de rugosidad uniforme. La película de nitrato 450 (fig. 4.26 b) muestra un perfil (fig. 4.27 b) de pocas crestas altas y de zonas amplias de crestas muy bajas. A esta la clasificaremos también como de rugosidad uniforme. En nitrato 500 (fig.4.26 c) en su perfil (fig. 4.27 c) se observan crestas altas y bajas, y de anchos diferentes, esto indica que la película tiene rugosidad no uniforme, es decir, tiene mayor rugosidad.

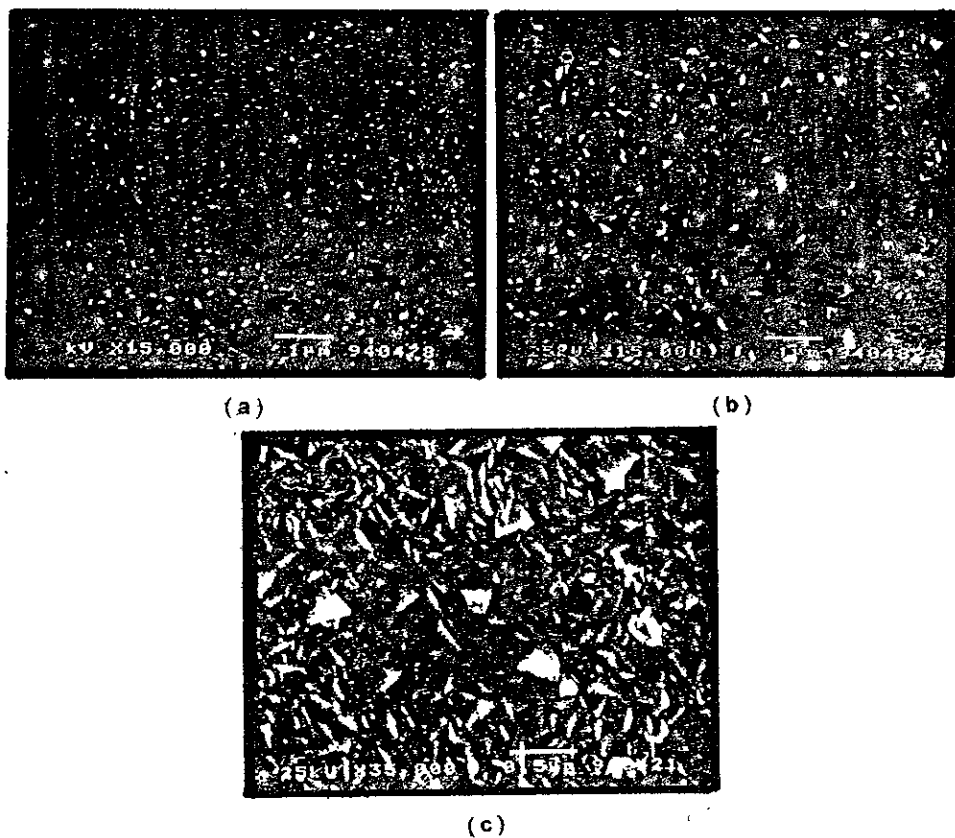
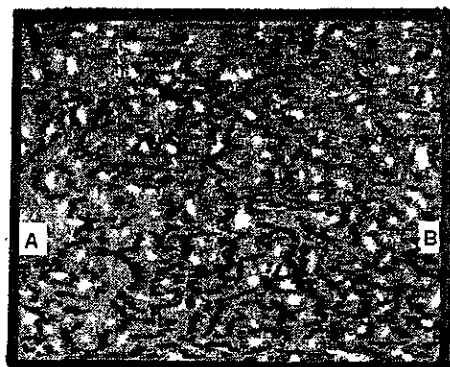
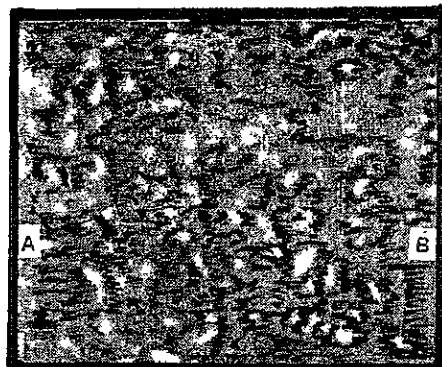


Figura 4.25. Fotografías de la superficie de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con nitrato de indio. Las películas se crecieron a las siguientes temperaturas: (a) 400 °C, (b) 450 °C y (c) 500 °C.



(a)

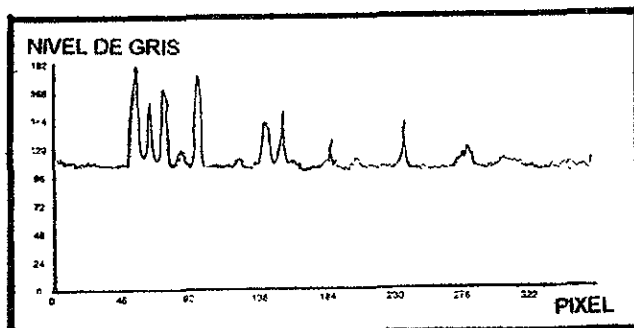


(b)

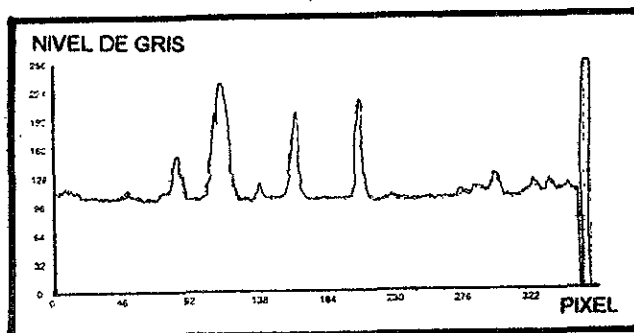


(c)

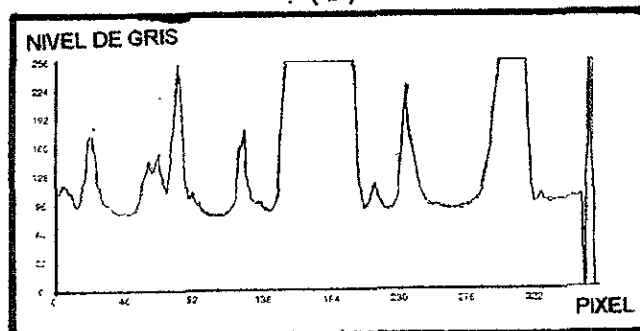
Figura 4.26. Fotografías ampliadas de la superficie de ZnO:In impurificadas con nitrato de indio.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.27. Perfiles de las tres películas de ZnO:In impurificadas con nitrato de indio con temperaturas de crecimiento (a) 400 °C, (b) 450 °C y (c) 500 °C obtenidas de la figura 4.26.

La tabla 4.11 indica que los granos las películas de los nitratos están elongados ya que los valores de redondez son diferentes de uno. La orientación de los granos es horizontal pues los valores de anisotropía son menores a uno.

Tabla 4.11 . Resultados de la morfología de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con nitrato e indio.

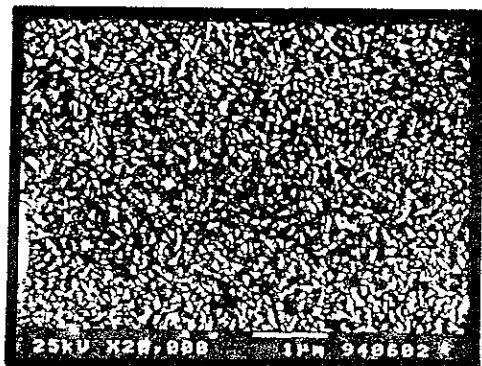
TEMPERATURA DE LA MUESTRA	TAMAÑO DE GRANO	REDONDEZ	ANISOTROPIA
400 °C	86 nm	1.864	0.866
450 °C	101 nm	2.861	0.796
500 °C	72 nm	2.800	0.750

La figura 4.28. muestra fotografías de SEM de películas de ZnO: In impurificadas con sulfato de indio crecidas a diferentes temperaturas (a) 400, (b) 450 y (c) 500 °C . En la figura (a) la película muestra una textura piramidal la cual es adecuada para celda solares [105]. En Figura (b) observamos que la textura de la película ha cambiado de piramidal a una textura tipo hojuela. En la figura (c) observamos que la película no ha crecido de la misma manera en todas las regiones sobre el sustrato, ya que, la fotografía muestra zonas claras y zonas oscuras, es decir, se observan huecos en la película. En la figura 4.29. se muestra imágenes amplificadas

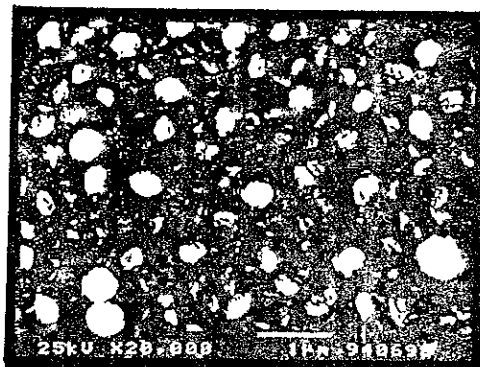
de la figura 4.28. y sus respectivos perfiles están indicados en la figura 4.30. Para sulfato 400 su perfil (fig.4.30a) muestra varias crestas altas (o nivel de gris alto) y de anchos similares, por lo que, decimos que esta película es de rugosidad uniforme de crestas altas. En sulfato 450 el perfil (fig.4.30b) tiene crestas altas de anchos diferentes y zonas bajas de poca rugosidad, a esta película la podemos clasificar como de rugosidad no uniforme. El perfil sulfato 500 (fig.4.30.c) se tienen varias crestas bajas y de anchos similares. A esta película la podemos clasificar como de rugosidad uniforme de crestas bajas. La tabla 4.12 muestra valores de redondez diferentes de uno en todas las películas implicando que los granos están elongados. La orientación de estos es horizontal ya que sus valores de anisotropía son menores a uno.

Tabla 4.12 Resultados de la morfología de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con sulfato de indio

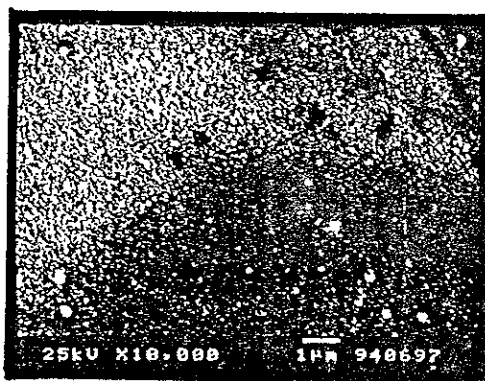
TEMPERATURA DE LA MUESTRA	TAMAÑO DE GRANO	REDONDEZ	ANISOTROPIA
400 °C	76 nm	2.100	0.782
450 °C	96 nm	2.181	0.744
500 °C	108 nm	2.544	0.77



(a)

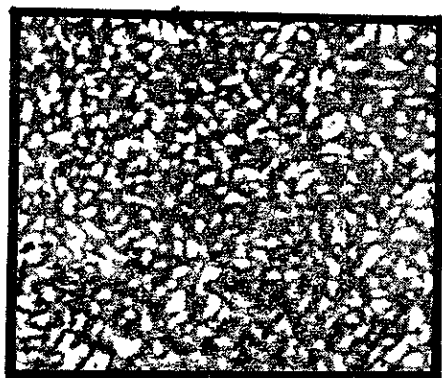


(b)

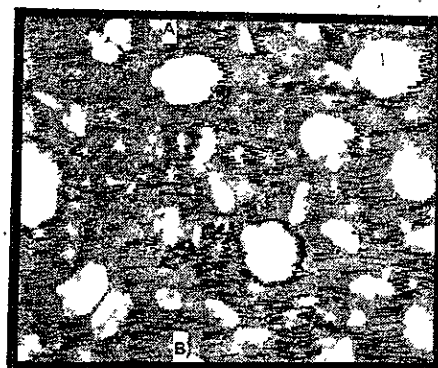


(c)

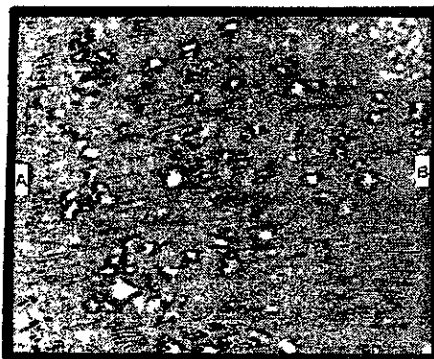
Figura 4.28. Fotografías de la superficie de películas delgadas de ZnO:In impurificadas con sulfato de indio. Las películas se crecieron a las siguientes temperaturas: (a) 400 °C, (b) 450 °C y (C) 500 °C.



(a)

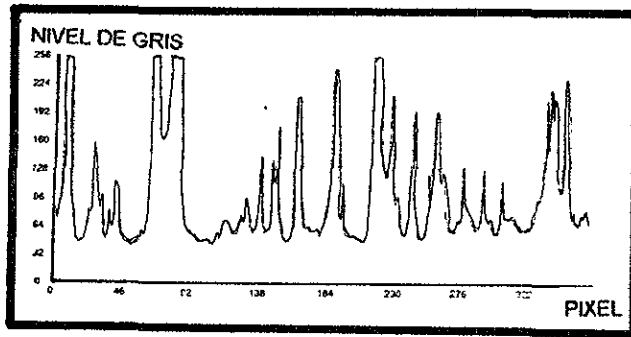


(b)

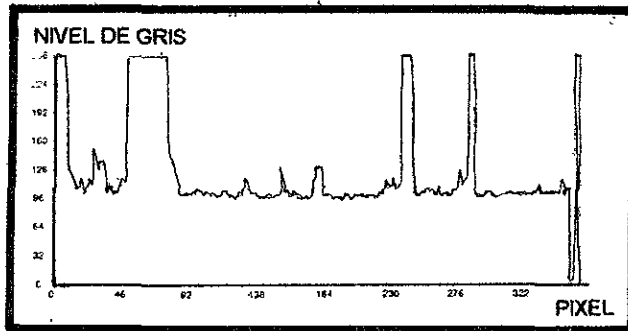


(c)

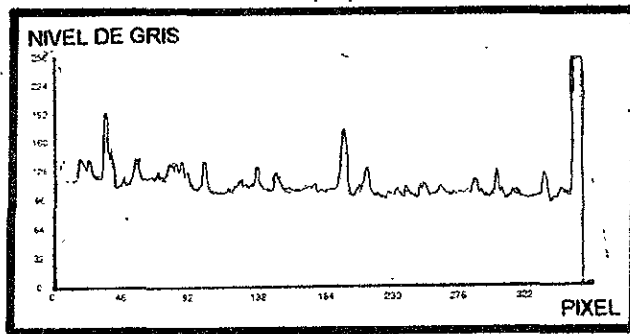
Figura 4.29. Fotografías ampliadas de las películas de la figura 4.28.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.30. Perfiles de las de las tres películas de ZnO:In de la figura 4.29

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se estudio la variación de las propiedades físicas de las películas delgadas de ZnO impurificadas con In en función de la temperatura y de los compuestos de partida: acetato, nitrato y sulfato de In. De los resultados de este estudio se puede concluir lo siguiente:

a) La estructura de las películas en todos los casos es policristalina.

Las películas de ZnO sin impurificar muestran dos tendencias: i) a temperaturas mayores a 450 °C el crecimiento preferencial esta en la dirección (002) y ii) a temperaturas menores a 450 °C se presenta crecimiento preferencial en la dirección (101). La secuencia de los difractogramas muestra que la dependencia fuerte del crecimiento preferencial es con la temperatura. Esta variable es además la que permite el cambio de orientación preferencial de la dirección (101) a la (002).

En el caso de las películas de ZnO:In que se impurificaron con acetato de indio se encontró que el crecimiento preferencial se da a temperaturas mayores a 450 °C; mientras que, a 400 °C el crecimiento es aleatorio. Se puede afirmar

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

que, el comportamiento del crecimiento preferencial dependió de al menos dos factores: i) de la temperatura y ii) del impurificante. Esta claro que a temperaturas mayores o iguales a 450 °C tanto en películas de ZnO como en películas de ZnO:In impurificadas con acetato de indio hay crecimiento preferencial; sin embargo, las direcciones de crecimiento preferencial son (002) y (101) respectivamente. Entonces podemos decir que el factor que influyó fuertemente en el cambio de dirección del crecimiento preferencial fue el impurificante utilizado. El tamaño de grano mayor en estas películas se obtuvo a 450 °C.

Para películas de ZnO:In impurificadas con nitrato y sulfato de indio se encontró que el crecimiento preferencial se da en las películas a temperaturas mayores o iguales a 400 °C. Podemos afirmar que el comportamiento del crecimiento preferencial dependió también como en los acetatos de la temperatura y del impurificante. La temperatura a la cual se observa el crecimiento preferencial en los nitratos y sulfatos es menor al mostrado por los acetatos, lo que nos permite afirmar que, con los impurificantes nitrato y sulfato de indio podemos tener crecimiento preferencial a menores temperaturas. También el crecimiento preferencial de estas películas muestran un cambio de dirección respecto al de las películas de ZnO. El cambio mencionado se dio de la dirección (002) a la (101). Nuevamente el impurificante ha jugado un papel importante para el cambio en la dirección. El tamaño de grano prácticamente es igual a 400, 450 y 500 °C para los nitratos; mientras que, para los sulfatos el tamaño de grano grande se tiene a 400 y 500 °C.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

b) El comportamiento de la resistividad en todas las películas dependió de al menos los siguientes factores: i) presencia o ausencia de crecimiento preferencial; ii) de la temperatura del sustrato; iii) del tamaño de grano y de la iv) sal precursora de impurificación.

Para acetato 400 y 500 la resistividad fue mayor en ambos casos al de acetato 450. Así, en acetato 400 la temperatura del sustrato ayudó a la formación de granos pequeños y junto con la orientación aleatoria de estos se tradujo en una mayor resistividad en el material; sin embargo, para acetato 500 la presencia de resistividad alta fue debido a la obtención de granos de tamaño pequeño aún presencia de crecimiento preferencial, otra contribución a la resistividad a esta temperatura es la presencia de granos en la dirección (002), deteriorando el crecimiento preferencial. Para la película de acetato 450 se obtuvo un mínimo de resistividad y este fue favorecido por un tamaño de grano grande junto con un menor deterioro del crecimiento preferencial.

En los nitratos la resistividad decreció con el aumento de la temperatura; sin embargo, el tamaño de grano medido en la dirección preferencial fue el mismo en todas las películas. Los factores que influyeron en este comportamiento fueron: a) a 400 °C el pico de intensidad relativa del crecimiento preferencial (101) fue afectado por presencia de las orientaciones (110), (002), (110) y (112), en estas orientaciones según los difractogramas los tamaños de los granos serán diferentes al de la orientación preferencial y las resistividades de estos granos serán diferentes al de

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

los de la dirección preferencial, por tanto, contribuirán a la resistividad total; b) a 450 °C hubo disminución en la resistividad, esto implica que la temperatura ha jugado un papel importante en esta disminución ya que la presencia de las direcciones (100), (002), (102) y (112) también disminuyeron, por tanto, habrá mayor número de granos en el material en la dirección de crecimiento preferencial (101); c) a 500 °C nuevamente el parámetro que influyó en la disminución de la resistividad fue la temperatura, ya que, el pico de intensidad relativa de crecimiento preferencial aumentó respecto al de nitrato 450, sin embargo, también en nitrato 500 aumento la dirección (112) pero con el aumento de la dirección (101), la dirección (112) no afectó significativamente a la resistividad.

El comportamiento de la resistividad para los sulfatos fue similar al de los nitratos lo que indica que hubo una dependencia fuerte de esta variable con la temperatura. Aunque a las temperaturas de 400 y 500 °C se obtuvieron granos de tamaño grande, la presencia de estos en sulfato 400 no favoreció a la disminución de resistividad, mientras que en sulfato 500 si la favoreció. Esto podría explicarse si se observa en el difractograma de sulfato 500 que hay más granos orientados en la dirección (101) que en sulfato 400, debido a que la intensidad relativa es mayor a 500 °C, por tanto, la influencia de los granos a la resistividad en las direcciones (102) y (112) es menor a 500 °C que a 400 °C.

Otro factor que afectó a la resistividad son las sales precursoras de impurificación. Los diferentes impurificantes en las películas presentan comportamientos diferentes de la resistividad. Así, el valor mínimo de la

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

resistividad en los acetatos es $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ y se encuentra a 450°C ; para las películas impurificadas con nitrato de indio su valor menor de resistividad es $7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ y esta a 500°C ; mientras que, para los sulfatos la resistividad menor es $9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ y también a 500°C .

El valor mayor de transmitancia (sin corregir contra absorción de vidrio) se obtuvo para las películas de ZnO que se impurificaron con acetato y nitrato de indio. En el caso de las películas de acetato el valor máximo de transmitancia ($\approx 80\%$) se obtuvo a las temperaturas de sustrato de 400 y 500°C ; mientras que, para las películas impurificadas con nitrato el valor máximo de la transmitancia ($\approx 85\%$) se tienen a 400 y 450°C .

El valor del ancho de bandas de energías prohibidas determinado a partir de los datos de transmitancia en la región de absorción fuerte se encuentra entre 3.3 y 3.5 eV, el cual, es un valor característico en películas de ZnO:In. Los valores promedios de los índices de refracción de las películas impurificadas con acetato de indio es ~ 1.85 , para las impurificadas con nitrato indio ~ 1.82 y por último las películas impurificadas con sulfato de indio ~ 1.80 .

d) Las fotografías de SEM junto con los perfiles muestran en la superficie geometrías bien definidas; así como, rugosidades (o perfiles) uniformes y no uniformes. Por ejemplo: Para acetato se presentan zonas uniformes (o rugosidades uniformes) a las temperaturas de 400 y 500°C . Para

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

de 400 y 450 °C, y rugosidad no uniforme a 500 °C con una geometría piramidal (o triangular); mientras que, para los sulfatos se tiene rugosidad uniforme a las temperaturas de 400 y 500 °C con geometría tipo piramidal (o triangular), y a 450 °C se tiene rugosidad no uniforme con geometría tipo hojuela. El factor que influyo fuertemente en este tipo de geometrias fue el impurificante. Cabe resaltar, el hecho que geometrias tipo piramidal (o triangular) incrementa el atrapamiento de la luz como se ha reportado en los trabajos donde se han obtenido resultados similares [31,37,41-45].

El tamaño de grano medido por SEM es mayor al obtenido por rayos-X , esto posiblemente se deba a alguno de los siguientes factores: i) en SEM dos granos juntos no puedan distinguirse debido a la poca resolución del microscopio y ii) los granos más grandes siempre queden en la superficie de la película. De los resultados de SEM se tiene que los granos están orientados horizontalmente en todos los casos respecto a la base de la fotografía.

e) Los valores de figura de mérito de estas películas se encuentran entre 10^{-3} y $10^{-4} \Omega^{-1}$. Esto nos permite afirmar que, junto con sus valores de resistividad mínima y el tipo de textura superficial, nuestras películas son competitivas con las películas hechas empleando la misma técnica química [14,32,83-85,106-108], e incluso estos resultados son comparables con la de películas depositadas por técnicas físicas [65,86-87].

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

En el ámbito del presente trabajo se puede afirmar que algunas de las películas delgadas de ZnO:In tienen resistividad baja, alta transmitancia óptica y una superficie policristalina de alta calidad. Esto suele observarse cuando se impurifican con acetato y nitrato de indio. En estas condiciones, las películas así preparadas tienen un buen potencial para usarse como electrodos conductores transparentes en el campo de las celdas solares.

APÉNDICE

PRUEBA DE CUATRO PUNTAS

La prueba de cuatro puntas es una herramienta conveniente para la medida de la resistividad. El modelo teórico de esta técnica se puede entender como un arreglo de cuatro puntas sobre una muestra, como se puede ver en la figura 1. Una fuente de corriente en una lámina infinita da origen a un potencial logarítmico

$$\varphi - \varphi_0 = - ([I R_s] \ln r) / 2\pi$$

donde " φ " es el potencial, " I " la corriente, " R_s " la resistencia de lámina (o cuadro) y " r " la distancia de la fuente de corriente. En el caso particular del potencial de un dipolo (" fuente + " y " fuente - ") viene dado como

$$\varphi - \varphi_0 = - [I R_s / 2\pi] \ln(r_1 / r_2) \quad (1)$$

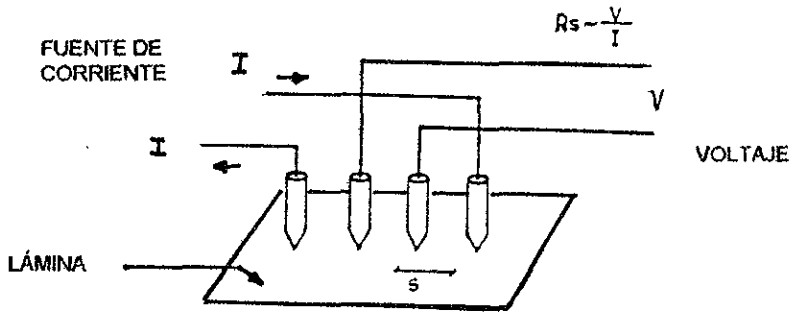


Figura 1 Prueba de cuatro puntas

En la prueba de cuatro puntas las dos puntas exteriores (corriente "I") en la lámina representa el dipolo. Por tanto, la diferencia de potencial entre las dos puntas interiores, para una lámina infinita es

$$\Delta\phi = V = \left[\ln 2 / \pi \right] I R_s \quad (2)$$

(solo se considera el caso de espaciamiento iguales) y entonces la resistencia de cuadro estará dada como

$$R_s = [\pi / \ln 2] V / I = 4.5324 [V / I] \quad (3)$$

En una rebanada finita de espesor ω , la prueba de cuatro puntas introducirá un gradiente de voltaje perpendicular a la superficie. Estos gradientes son despreciables y por lo que la lámina puede ser tratada como una lámina delgada infinita (figura 2). Por tanto, la resistividad volumétrica estará dada como

$$\rho = R_s \omega \quad (4)$$

Como el método de cuatro puntas cumple la relación (3), entonces sustituyendo (3) en (4) obtenemos

$$\rho = R_s \omega = \omega [\pi / \ln 2] V / I F(\omega/s) \quad (5)$$

donde $F(\omega/s)$ es un factor de corrección aproximado a la unidad. Por tanto, si $F(\omega/s) = 1$ entonces

$$\rho = \omega [\pi / \ln 2] V / I$$

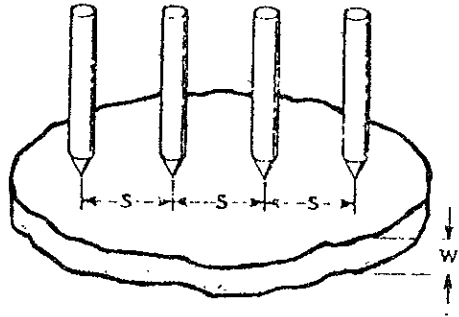


Figura 2. Prueba de cuatro puntas para una lámina de espesor w

GLOSARIO

GLOSARIO

DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

ABSORCIÓN DE RADIACIÓN. En un medio por el cual pasa radiación se tiene que la energía emergente del medio absorbente es menor que la de entrada.

ACETATO DE INDIO. Es una sal cuya composición es : $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$

ADSORCIÓN. Cuando se tiene en contacto una fase gaseosa y una sólida, parte de la fase gaseosa se incorpora a la superficie sólida, a este hecho se le denomina adsorción.

FIGURA DE MÉRITO. La figura de mérito es una herramienta que se usa para comparar el desempeño de películas conductoras transparentes cuando se conocen la resistencia de cuadro y la transmitancia. Esta cantidad se define como : $\varphi_{TC} = T^{10}/R_s$, donde T es la transmitancia y R_s la resistencia de cuadro [110].

GRANO (O CRISTALITO). Las sustancias sólidas cristalinas se encuentran en forma de cristales aislados (monocristales) y en forma de policristales, es decir,

GLOSARIO

de aglomeraciones de pequeños cristales orientados desordenadamente, llamados cristalitos o granos.

NITRATO DE INDIO. Sal de ácido nítrico, su composición es: $\text{In}(\text{NO}_3)_3$

NUCLEOS. Cuando el vapor de átomos o moléculas es adsorbido en un sustrato se forman pequeños cúmulos de átomos o moléculas adsorbidos denominados núcleos.

NUCLEACIÓN. Al proceso de formación de núcleos se le da el nombre de nucleación.

ORIENTACIÓN PREFERENCIAL DEL CRISTAL. Cada grano o agregado policristalino normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente de la de sus vecinos. Considerada como un todo, las orientaciones de todos los granos puede estar distribuido aleatoriamente o alrededor de una orientación u orientaciones particulares. Cuando se tiene una orientación preferencial (o texturizada), se puede afirmar que la distribución de orientaciones del cristal no es aleatoria.

PIRÓLISIS. Es la rotura de productos complejos dando unidades más simples mediante el calor. Así, el término implica descomposición en fragmentos más pequeños.

GLOSARIO

RAZÓN CATION:ANION DE LA SOLUCIÓN. Esta razón afecta la estequiometría de la solución de partida e influye posteriormente en las propiedades físicas de la película.

SULFATO DE INDIO. Sal de ácido sulfúrico. Su composición es: $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$

TASA DE CRECIMIENTO. Es la razón de crecimiento (aumento del espesor) por unidad de tiempo.

TASA DE ROCIADO (O FLUJO). Es el número de gotas por unidad de tiempo que llegan a la superficie del sustrato.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] M Fock, Bull Soc Chim de France 11, 6 (1944)
- [2] M. Tomar and F.J. García, Prog Cryst Growth and Charac, 4, 221, (1981)
- [3] K.L.Chopra, R.C.Kaintla, P.k.Pandya, A.P. Thakoor, Physics of Thin Films, 12, 167, (1982)
- [4] K.L.Chopra and S.R. Das, Thin Film Solar Cells, Plenum Press, New York (1983)
- [5] R.R.Chamberlin, WPAFB contacts No AF331657-7719 (1962)
- [6] R.R.Chamberlin, Chem Bull, 15, 698, (1966)
- [7] C.Wu, R.S. Feigelson and R.H Bube, J Appl Phys 93, 156 (1972)
- [8] C. Wu, and R.H.Bube, J Appl Phys, 45, 648 (1974)
- [9] Y.Y. Ma and R.H.Bube, J Electrochem Soc, 124, 1430 (1977)

REFERENCIAS

- [10] Y.Y. Ma and Fahrenbruch and Bube, Appl Phys Lett, 30, 423 (1977)
- [11] R.S. Feigelson, A.N. Dieye, S.Y. Yin and R.H.Bube, J.Appl Phys, 48, 3162 (1977)
- [12] S.S. Yin, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, J. Appl. Phys., 49, 1294 (1978)
- [13] T.A. Chynoweth and R.H.Bube , J. Appl. Phys. , 51, 1844 (1980)
- [14] J. Aranovich, A. Ortiz, R.H Bube, J. Vac. Sci. And Technol, 16, 994 (1979)
- [15] J. Aranovich, D.G. Almoyo, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, J. Appl. Phys., 51, 4260 (1980)
- [16] C. Eberspacher, A.L. Fahrenbruch, R.H: Bube, Thin Solid Films, 136, 1 (1986)
- [17] J. Bougnot, M. Perotin, J. Maruchi, M. Sirkis, M.Savelli, Proc 12th IEEE Photovoltaic Specialist Conf, Baton Rouge, (usa), November 1976 (IEEE New York), 159
- [18] J. Bougnot, M. Savelli, J. Maruchi, M.Perotin, M. Maryan, O. Maris, C.Grill and R. Pommier, Proc. Workshop on II - VI solar cell, Mompellier (France) 1979, II.1

REFERENCIAS

- [19] J. Maruchi, M. Perotin, O. Oudeacoummar, J. Bougnot, M. Savelli, 13th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Washington DC (USA) 1978 (IEEE New York), 298
- [20] P.k. Gogma, L. Malhotra, K.L Chopra, Research and Industry, 22, 74, (1977)
- [21] A. Banerjee, P.Nath, V.D. Vankar, K.L. Chopra, Phys. Stat. Sol.(a), 46, 723 (1978)
- [22] O.P. Agnabotri and B.K. Gupta, Japan J. Appl, Phys, 18, 317 (1979)
- [23] A.Banerjee, S.R.Das, A.P. Thankoor, H.S. Randhawa, K.L. Chopra, Sol. State Electr., 22, 495, (1979)
- [24] S.R.Das, A. Banerjee, K.L.Chopra Sol. State Electr., 22, 533 (1979)
- [25] E. Shanti, A. Banerjee, V. Dutta, K.L. Chopra, J. Appl. Phys., 18, 6243 (1980)
- [26] E. Shanti, A. Banerjee, V. Dutta, K.L. Chopra, Thin Solid Films, 71, 237 (1980)

REFERENCIAS

- [27] E. Shanti, A. Banerjee, V. Dutta, K.L. Chopra, J. Appl. Phys., 53, 1615 (1980)
- [28] S. Major S.Banerjee, K.L.Chopra, Thin Solid Films, 108, 333, (1983)
- [29] S. Major S.Banerjee, K.L.Chopra, Thin Solid Films, 122, 31, (1984)
- [30] S. Major S.Banerjee, K.L.Chopra, Thin Solid Films, 135, 179, (1985)
- [31] M.Krunks and E.Mellikov, Thin Solid Films, 270 (1995) 33-36
- [32] S.Major, A. Banerjee and K.L.Chopra, Thin Solid Films,108(1983) 33-340
- [33] A.L. Fahrenbruch and R.H.Bube, Thin Solid Films, 136(1986) 1-10
- [34] J. Aranovich, D.Golmayo, A.L.Fahrenbruch and R.H.Bube, J.Appl.Phys., 51(8) August (1980)
- [35] J.Ma, F.Ji, H.Ma and S.Li, Thin solid Films 279 (1996) 213-215
- [36] H.Sato, T.Minami, T.Miyata, S.Takata and M.Ishii, Thin Solid Films, 246, (1994) 65-70

REFERENCIAS

- [37] T.Minami, H.Sato, H.Sonohara, S.Takata , T, Miyata, and I.Fukuda, Thin Solid Films, 253 (1994) 14-19
- [38] T.Minami, H.Sonohara, S.Takata and H.Sato, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.33 (1994) ppL743-L746
- [39] B.M. Ataev, A.M. Baganadova, A.M. Djabrailov, V.V.Mamedov and R.A.Rabanadov, Thin solid Films, 260 (1995) 19-20
- [40] G.A. Hirata, J.Mckittrick T.Cheeks, J.M.Siqueiros, J.A.Diaz, O.Contreras and O.A.Lopez, Thin Solid Films, 288 (1996) 29-31
- [41] V.Cracium, J.Elders, J.G.E.Gardeniers, J;Geretovsky and W. Boyd, Thin Solid Films 259 (1995) 1-4
- [42] K.Kobayashi, T.Matsubara, S.Matsushima, S.Shirakata, S.Isomura and G.Okada,Thin solid Films, 266 (1995) 106-109
- [43] T.Saied, and P.O'Brien, Thin Solid Films, 271 (1995) 35-38
- [44] K. Ito and K.Nakamura, Thin Solid Films, 286 (1996) 35-36
- [45] T.Nakada, Y.Ohkubo and A.Kunioka, Jpn. J. Appl. Phys., V.30, No.12A, 1991, pp. 3344 - 3348

REFERENCIAS

- [46] C. Eberspacher, A.L. Farenbruch, R.H. Bube, *Thin Solid Films* 136, 1 (1986)
- [47] S. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra, *Thin Solid Films* 135, 179 (1985)
- [48] M.N. Islam, M.O. Hakim, H. Rahman, *J. Master Sci.* 22, 1379 (1987)
- [49] S.Oktik, *Prog. Crystal Growth and Charact.* 1988. Vol.17, pp.171-240
- [50] Z.C.Jin, J. Hamberg, y C.G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 51, 149 (1987)
- [51] C.X. Qui, y I. Shih, *Solar Energy Mater.* 13, 75 (1986)
- [52] M. Miyayama, y H. Yanagida, *J. Electrochem. Soc.* 50, 92 (1982)
- [53] T. Nakada, Y. Ohkubo, y A. Kunioka, *Jpn. Appl. Phys.* 23 (1984) L 280
- [54] J. A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch, y R.H. Bube. *J. Appl. Phys.* 51, (1980) 4260.
- [55] F.S. Hicknell, *J. Appl. Phys.* 44(1973)1061
- [56] L.A. Coldren, *Appl. Phys. Lett.* 27(1975)6

REFERENCIAS

- [57] K.L. Chopra, S. Major, y D.K. Pandya, Thin Solid Films. 102, 1-46 (1983)
- [58] K. Reichelt, y X. Jiang, Thin Solid Films. 191, 91-126 (1990)
- [59] D.S. Campbell, Preparations Methods for Thin Film Devices, Cap. 2
- [60] Maissell, L.I. and Glang, R., editors, Hand -book of thin film Technology
Mc Graw-Hill New York (1970)
- [61] Campbell, D.S. Chapters, pp 5-1 to 5-25 in reference 48
- [62] Adams, A.C., in VLSI Technology, pp. 93-129, SM., editor , McGraw-Hill,
New York (1983)
- [63] Neugebauer, CA, Chapter 8, pp. 8-3 to 8-44 in reference 48
- [64] Burggaaf., P., Semiconductor Internatl., Vol 9 (5), 68 - 74 (May 1986)
- [65] W.Tang, D.C. Cameron , Thin Solid Films, 238 (1994) 83
- [66] D.S. Albin, y S.H,Risbud, Adv. Ceramic. Mat. 2(3A) 243-52 (1987)
- [67] M.Tomar, y F. J. Garcia, Prog. Ceyst. Growth and Charac. 4, 221
(1981)

REFERENCIAS

[68] K.L.Chopra, y S.R. Das, Thin Film Solar Cell, Plenum Press, New York (1983)

[69] W.C. Hinds, Aerosol Technology. Wiley, New York, 1982

[70] N.A.Fuchs, Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media. Pergamon Press, New York, 1959

[71] W.E Ranz and W.R. Marshall, " Evaporation from Drops ", Chem. Eng. Prog., 148, 141-46 (1952)

[72] M.D. Cohen, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, "Studies of Concentrated Electrolyte Solution Using the Electrodynamic Balance.1. Water Activities for Single-Electrolyte Solutions", J. Phys Chem., 91, 4563-74,(1987)

[73] van der Lijn, " Simulation of heat and Mass Transfer in Spray Drying", Agricultural Research reports, No. 845, 1976

[74] S. Nestic and J. Vodnic, " Kinetics of Droplets Evaporations ", Chem. Eng. Sci., 46, 527-37 (1991)

[75] S.K. Friedlander, Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior. Wiley, New York, 1997 .

REFERENCIAS

- [76] J. C. Viguie y J. Spitz, J. Electrochem. Soc. 122, (4) 585-88 (1975)
- [77] G. Blandenet, M. Court, y Y. Lagarde, Thin Solid Films 77, 81-90 (1981)
- [78] C.M. Lampkin. Prog. Cryst. Growth Charact. 1, 405-15 (1978)
- [79] L.W. Chow, Y.C. Lee, y H.L. Kwok, Thin Solid Films 81, 307-18 (1981)
- [80] K.L.Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya, y A.P. Thakoor. Phys.Thin Films 12, 167-235 (1982)
- [81] J.S. Maudes, y T. Rodriguez, Thin Solid Films 69, 183-89 (1980)
- [82] R.R.Chamberlin, J.S. Skarman. J. Electrochem Soc. 113 (1) 86-89 (1966)
- [83] J.B. Webb, D.F. Williams, M. Buahanan, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 640
- [84] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Thin Solid Films 124, 43, (1965)
- [85] N.L.Kenigsberg, A. N. Chernets, Sov. Phys. Lett. 10, 2235 (1969)
- [86] B. M. Ataev, A. M Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Manedov, R. A. Rabadanov, Thin Solid Films 260 , (1995) 19-20

REFERENCIAS

- [87] A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, C. Eberspacher, Thin Solid Films 136 (1986) 1-10
- [88] Volmer, M., and A. Weber, Z.Phys. Chem., 119, 277 (1925)
- [89] becker, R., and W. Doering. Ann. Physik, 24, 719 (1935)
- [90] Sigsbee, R. A., and G. M. Pound, Advan. Coll. Interf. Sci., 1, 335 (1967)
- [91] Pashley D.W., Stowell M, Jacobs M, y Law T, Phil. Mag. 10, 127 (1964)
- [92] Stowell M.J. 1969 Molecular Processes in Solid Surfaces, ed. E. Drauglis, R.D. Gretz y R.L Jaffee (New York : McGraw Hill)
- [93] Poczka J.F., Barna P.B., Pozsgai I, y Radnóczy G. Jpn.J.Appl. Phys.Suppl.2. Part.1, 525 (1974)
- [94] Barna P.B. 1983 Prog. 9th Int. Vacuum Cong. de. de Segovia (Madrid) p.382
- [95] Barna Á, Barna P:B: y Pócza J.F., J. Vac.Sci. Tech., 6, 472 (1969)

REFERENCIAS

[96] Honjo G., y Yagi K., Current Topics in Materials Science de E. Kaldis (Amsterdam: North Holland Vol. 6 P.195)

[97] Figura tomada de: Paper presented at the international Summer School on Diagnostics and Applications of Thin films 27th May-5th June 1991, Chlum u Trebone Czechoslovakia.

[98] J.C. Manificier, J.Gasiot, y J.P. Fillard, J. Phys. E. 9 (1976) 1002

[99] J.P. McKelvey. Física del Estado Sólido y semiconductores. Cap. 11

[100] A. T. Silver. These. Contribution a L'elaboration et a la Caracterisation d'oxydes Semiconducteurs Transparents en Couche Mince obtenus par Pyrolyse d'un aerosol genere par ultrason : L'oxyde de zinc dope a l'indium . Chap.V (1991)

[101] A.P.Roth, J.B. Webb, y D.F. Williams., Phys. Rev B. 25 (1982) 7836

[102] Heavens O.S. 1965 Optical properties of thin Solid Films (New York : Dover) P.55

[103] R.L. Mooney, J. Opt. Soc. Am. 35, 574 (1945)

REFERENCIAS

[104] Manual de Quantimet 500

[105] T. Nakada, Y. Ohkubo and A. Kunioka : Jpn. J. Appl. 3344 - 3348 (1991) V30.

[106] D.J. Goyal, C.Agashe, M.G.Takwale, B.R.Marathe and B.G.Bhide, Journal of Materials Science, 27 (1992) 4705 - 4708

[107] M.L.Olvera, A.Maldonado, R.Azomosa, Mkonagi and M.Azomosa, Thin solid Films, 229 (1993) 196 - 200

[108] G.Hacke, J.Appl. Physics, Vol.47, No 9 (1976) 4086 - 4089

[109] D.B. Fraser and H. D Cook, J. Electrochem. Soc. 119, 1368 (1972)