



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NUEVAS PELÍCULAS
DELGADAS SEMICONDUCTORAS
TRANSPARENTES
BASADAS EN ZnO y SnO₂

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Benjamín Alejandro García Pérez



MÉXICO D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m. 341148



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Rodríguez Pérez Martha.
Vocal	Sosa Sevilla Selma Sonia.
Secretario	Acosta Najarro Dwight Roberto.
Suplente.	Vicente Hiestroza Luis Alberto.
Suplente 2.	Sosa Fernández Plinio Jesús.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Física. UNAM.

Asesor:

Dwight Roberto Acosta Najarro.



Asesor técnico:

Arturo Isaías Martínez Enríquez.



Sustentante:

BENJAMÍN ALEJANDRO GARCÍA PÉREZ.



Agradecimientos:

A mis padres, a mi hermana y sus hijas y a Viviana;
gracias por estar conmigo.

A todos los técnicos que colaboraron para la realización de esta tesis;
en especial, a Arturo Martínez por sus ideas,
comentarios y enseñanza durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Dwight Acosta, por su colaboración.

A todos mis amigos que no caben en la lista,
pero que siempre recuerdo.

CAPITULO 1. GENERALIDADES	4
1.1. INTRODUCCIÓN	4
1.2. PELÍCULAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES TRANSPARENTES.....	5
1.2.1. <i>Aplicaciones de los óxidos semiconductores transparentes.</i>	6
1.3. SEMICONDUCTORES	7
1.3.1. <i>Modelo de bandas.</i>	10
1.3.2. <i>Tipos de Semiconductores</i>	11
1.3.2.2. <i>Semiconductores extrínsecos.</i>	13
1.4. MÉTODOS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS	13
1.4.1. <i>Espurreo.</i>	14
1.4.2. <i>Depósito por Vapores Químicos</i>	15
1.4.3. <i>Técnica de Sol-Gel.</i>	16
1.4.4. <i>Rocío pirolítico.</i>	16
1.4.4.1. <i>Técnicas de atomización.</i>	18
1.5. PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS PREPARADOS POR ROCÍO PIROLÍTICO. .	20
1.5.1. <i>Películas de SnO₂.</i>	20
1.5.2. <i>Películas de ZnO.</i>	21
1.5.3. <i>Películas del sistema binario ZnO-SnO₂.</i>	22
1.6. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE ZNO-SNO ₂ PREPARADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO.....	23
CAPITULO 2. RESULTADOS	27
2.1. INTRODUCCIÓN	27
2.2. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	27
2.2.1. <i>Microscopio Electrónico de Barrido.</i>	27
2.2.2. <i>Discusión</i>	29
2.3. MEDICIONES DE ESPESOR.....	31
2.3.1. <i>Perfilómetro.</i>	31
2.3.2. <i>Discusión</i>	32
2.4. PROPIEDADES ESTRUCTURALES	33
2.4.1. <i>Difracción de rayos X.</i>	33
2.4.2. <i>Discusión</i>	35
2.4.3. <i>Análisis de composición de los picos de difracción de rayos X.</i>	38
2.5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS	39
2.5.1. <i>Técnica de Van der Pauw.</i>	41
2.5.2. <i>Discusión</i>	43
2.6. PROPIEDADES ÓPTICAS	44
2.6.1. <i>Espectroscopía de transmitancia</i>	46
2.6.1. <i>Discusión</i>	47
CAPITULO 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	49
3.1 <i>Recomendaciones.</i>	52
BIBLIOGRAFÍA.	53

CAPITULO 1. GENERALIDADES

1.1. Introducción

En la actualidad, la necesidad de desarrollar materiales con usos tecnológicos ha alcanzado grandes proporciones. Las características de estos, deben ser: alta aplicabilidad, bajos costos, competitividad y simplicidad en la técnica de preparación. La simplicidad como característica se ha aplicado en la tecnología electrónica, computacional, fisicoquímica y otras ciencias; además, se ha dado mucho énfasis en los bajos costos, para los cuales, la ciencia de los materiales ha sido muy práctica. En la actualidad se presta mucha atención a la investigación de nanomateriales; que son compuestos que tienen tamaños en la escala de nanómetros, y que además, solo es posible analizarlos, detallarlos o describirlos en esa escala. Dentro de esta clasificación podemos mencionar a las películas delgadas que tienen escalas nanométricas a lo largo de una dimensión, lo que quiere decir que pueden considerarse como recubrimientos nanométricos de una superficie. Estas son materiales fabricados tanto por métodos químicos como físicos; sus aplicaciones dependen de ciertas características como son su transparencia con respecto a ciertas longitudes de onda, su conductividad eléctrica, su morfología, etc. Las películas delgadas que presentan transparencia óptica ($T > 70\%$) en la región del visible y conductividad eléctrica (cerca de $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) son útiles para la fabricación de dispositivos electrónicos como los siguientes: Resistores, pantallas de cristal líquido, cubiertas selectivas en ventanas reflectoras del calor, antiestáticas, componentes selectivos de absorción en celdas solares, sensores de gas, capas protectoras para contenedores de vidrio y muchas más aplicaciones. Las películas delgadas de óxidos semiconductores transparentes (POST) más estudiadas son los óxidos metálicos como el estaño, cadmio, zinc, indio y sus aleaciones como compuestos binarios, ternarios y cuaternarios y que son actualmente muy utilizadas en el desarrollo tecnológico.

El objetivo primordial de esta tesis se basa en el estudio de ciertas propiedades de las POST como son: resistividad, composición, resistencia eléctrica, transparencia en el visible, características que son aplicables en el desarrollo de detectores (de humedad y de gases), de celdas solares y diodos emisores de luz entre otras. Cabe mencionar que en nuestro país no existe la fabricación de este tipo de materiales a grandes escalas, cosa que afecta en el desarrollo del mismo, ya que sin formas alternativas de energía, por ejemplo, las celdas solares, se tendrán que importar a costos muy altos o comenzar a desarrollar esta

tecnología; lo cual, además, de tomar demasiado tiempo, implica gastos innecesarios que pueden eliminarse por medio de la investigación científica, si esta es aplicada a tiempo. Es por eso que nos interesamos en preparación de POST a partir de compuestos de bajo costo, como lo son las sales de zinc y estaño, así como su fácil elaboración, disminución del costo en la técnica de síntesis y su mejora para que sea útil en las diversas aplicaciones que ya hemos mencionado.

En este trabajo se describen distintos métodos de síntesis de películas delgadas, en donde se puede comprobar que el método de rocío pirolítico es el más accesible y con buenos resultados, motivos por los que fue utilizado. Además, se combinaron dos materiales que tienen gran aplicación como lo son el óxido de estaño y el óxido de zinc, cuyo costo es mucho menor al ser comparado con películas de óxido de indio, cuyas propiedades son similares. Estas ventajas nos llevaron a interesarnos en el desarrollo de películas con características tanto del Zinc como de Estaño, por lo que nos propusimos mezclar estos materiales en solución y rociarlos sobre vidrio (sustrato) a una temperatura de 450 °C y determinar las características obtenidas. El análisis de nuestros experimentos fue en extremo satisfactorio ya que se logró presentar el trabajo en dos congresos internacionales y la publicación de un artículo científico. A continuación la descripción de nuestro trabajo.

1.2. Películas de Óxidos Semiconductores Transparentes.

Las primeras películas de óxidos semiconductores transparentes (POST) que se realizaron, eran de óxido de cadmio (CO¹), reportadas por Badeker en 1907, de óxido estaño (TO²) reportadas por Lytle en 1951 y de óxido indio (IO³) reportadas por Mochel en 1951 [1].

Posteriormente se fabricaron películas de metales como: Au, Ag, Cu, Fe, entre otros; las cuales, en general, no son muy estables y sus propiedades cambian con el tiempo. Los trabajos de investigación sobre las primeras películas mostraron que podían tener aplicación industrial, lo que aumentó el interés por desarrollar sus propiedades; técnicas de depósito para su fabricación y las diferentes técnicas de caracterización.

¹ CO= cadmium oxide..

² TO= tin oxide

³ IO= indium oxide

Algunas características requeridas para películas semiconductoras de buena calidad son: alta conductividad eléctrica en grandes áreas, excelente estabilidad ambiental, propiedades reproducibles, además de poseer alta reflectancia en el rango de Infrarrojo (IR) y alta transmitancia en el visible. Algunas películas cuentan con la mayoría de estas características, pero en la actualidad no existe uno que las presente todas.

Se han desarrollado diversas técnicas para la formación de películas delgadas buscando la más económica para su producción. Algunos ejemplos de técnicas físicas son el espurteo sobre diferentes sustratos (vidrio, polímeros, etc.); otras técnicas químicas son la evaporación de algún compuesto metálico sobre un sustrato, el rocío pirolítico entre otras. Estas técnicas utilizan para preparar compuestos binarios tales como óxidos de estaño (TO), óxido de estaño dopado con antimonio (ATO ⁴), óxido de estaño dopado con flúor (FTO ⁵), óxido de indio (IO), óxido de indio dopado con flúor (FIO ⁶), o como en nuestro trabajo en el que se utilizaron compuestos en un sistema binario- binario formado por óxido de estaño - óxido de zinc. Todas las técnicas varían en la calidad de sus depósitos ya que las propiedades eléctricas y ópticas de las películas dependen de la microestructura, la estequiometría y de la naturaleza de las impurezas presentes, lo cual cambia en cada técnica. Los sustratos sobre los que se depositan las películas también influyen las propiedades de las películas, el más usado es el vidrio por que se utilizan altas temperaturas, pero procesos como el espurteo magnético y por haz de iones, permiten el depósito sobre polímeros como el polietileno [2,3].

1.2.1. Aplicaciones de los óxidos semiconductores transparentes.

De acuerdo a las propiedades de los óxidos semiconductores transparentes, pueden tener diferentes aplicaciones, algunas de las más conocidas se encuentran en:

- La construcción de dispositivos electrocrómicos.
- Ventanas de baja emisividad
- Ventanas anticongelantes.
- Paneles de pantallas planas.
- Control de paneles por contacto.
- Celdas solares.

⁴ ATO=Antimonium tin oxide

⁵ FTO=Fluor tin oxide

⁶ FIO=Fluor indium oxide.

- Censores de gas.
- Dispositivos optoelectrónicos.

En los dispositivos electrocrómicos existen materiales que cambian de color al aplicarles un voltaje. Por ejemplo, las ventanas inteligentes, que son vidrios que se oscurecen al aplicar un voltaje, contienen un par de electrodos de óxido conductor transparente, como el $\text{SnO}_2:\text{F}$ que contiene una alta transparencia. En las pantallas planas, se usan óxidos conductores transparentes como electrodos de contacto. Las películas de óxidos conductores se colocan en vidrio para disipar cargas estáticas, por ejemplo, en copiadoras xerográficas, tubos de rayos catódicos de televisión y en pantallas de computadoras. Esta aplicación requiere de resistencias relativamente altas ($>1\text{kohm/cuadro}$) y durabilidad mecánica y química además de alta transparencia. Las superficies de celdas solares son cubiertas por electrodos transparentes con el fin de que éstos dejen pasar únicamente el espectro de luz visible [4].

El uso de POST como detectores de gas, tiene como fundamento los cambios de conductividad que son causados principalmente por efectos en la concentración de portadores debidos al intercambio de carga con las especies adsorbidas del gas. Para aplicaciones opto electrónicas, el conductor transparente tiene que ser cuidadosamente fabricado de forma que aumente su transmitancia óptica en el visible, mientras se logra una resistividad eléctrica mínima. Con ello, los óxidos conductores transparentes, se pueden utilizar en electrodos de transmisión de luz y en el desarrollo de fotodiodos, entre otros [5].

Finalmente, es muy importante conocer las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los óxidos conductores transparentes, su optimización dependerá de la aplicación.

1.3. Semiconductores

Los sólidos pueden ser divididos en tres grupos, según su conductividad eléctrica (σ) a temperatura ambiente, los metales tienen valores de conductividad de 10^4 a $10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (Mhos/cm); los dieléctricos casi no presentan conductividad ($>10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y los **semiconductores** con valores intermedios de entre 10^6 a $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La diferencia entre estos grupos se observa muy bien en la dependencia de la conductividad respecto a la temperatura, para los semiconductores y dieléctricos esta dependencia viene dada por la siguiente relación

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1)$$

donde σ crece con la temperatura exponencialmente; en cambio en los metales la conductividad disminuye al aumentar la temperatura

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \alpha T} \quad (2)$$

Por el contrario, si la temperatura disminuye próxima a 0 K, la conductividad en muchos metales cesa de variar y tiene cierto valor finito, en algunos otros surge el fenómeno de superconductividad; en cambio, en los semiconductores la conductividad tiende a cero.

En la teoría de semiconductores y más general en estado sólido, es útil mencionar el uso del concepto de *masa efectiva del electrón* (m^*), que refleja la influencia del potencial periódico de la red, sobre el movimiento del electrón en el cristal, bajo la acción de un campo eléctrico. Con la mecánica cuántica se puede explicar la baja conductividad de los aisladores y semiconductores, a partir del movimiento del electrón en un sólido cristalino.

Para esto, se tiene en consideración el efecto de las propiedades ondulatorias del electrón al aplicarse un campo eléctrico, pues éste se considera como un paquete de ondas en vez de una partícula. La velocidad de tal paquete de ondas es llamada velocidad de grupo:

$$V_g = \frac{2\pi^* dv}{d\kappa} \quad (3)$$

en la cual v es la frecuencia de DeBroglie y κ el número de onda y como $E = h\nu$

$$V_g = \left(\frac{2\pi}{h} \right) \frac{dE}{d\kappa} \quad (4)$$

el movimiento acelerado del electrón es:

$$a = \frac{dV_g}{dt} = \left[\frac{2\pi}{h} \right] \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{d\kappa} \right) \quad (5)$$

Si suponemos la aplicación de un campo eléctrico \mathcal{E} , en un tiempo dt , el aumento de la energía del electrón es

$$dE = \left(\frac{dE}{d\kappa} \right) d\kappa = E\mathcal{E}(V_g dt) = \frac{2\pi\mathcal{E}}{h} \left[\frac{dE}{d\kappa} \right] dt \quad (6)$$

ahora suponemos el valor de

$$\frac{d\kappa}{dt} = \frac{2\pi e\mathcal{E}}{2t} \quad (7)$$

y sustituyendo en la ecuación de la aceleración

$$a = \frac{4\pi^2 e\mathcal{E}}{h^2} \left[\frac{d^2 E}{d\kappa^2} \right] \quad (8)$$

la ecuación anterior relaciona la aceleración del electrón con la fuerza exterior $e\mathcal{E}$. Si se supone una magnitud

$$\frac{d^2 E}{d\kappa^2} = \frac{h^2}{4\pi^2 m^*} \quad (9)$$

tiene sentido de masa, por lo que la ecuación de aceleración adquiere la forma de la segunda ley de Newton:

$$a = \frac{e\mathcal{E}}{m^*} \quad (10)$$

donde

$$m^* = 4\pi^2 \left[\frac{d\kappa^2}{d^2 E} \right] \quad (11)$$

Recordemos que la magnitud m^* recibe el nombre de *masa efectiva del electrón*, que refleja la influencia del potencial periódico de la red sobre el movimiento del electrón en el cristal bajo la acción del campo eléctrico. De (10) se sigue que en el campo periódico de la red cristalina, bajo la acción de la fuerza exterior $e\mathcal{E}$, al electrón en el cristal, en lugar de la masa m , se le atribuye la masa efectiva m^* , puede considerarse como libre y su movimiento describirse como se define el de un electrón libre situado en un campo exterior. La diferencia entre m^* y m se debe a la interacción del electrón con el campo periódico de la red y al atribuir al electrón la masa efectiva se tiene en cuenta esta interacción [6].

1.3.1. Modelo de bandas

Si consideramos a un sólido como un conjunto de átomos unidos entre sí, la Teoría de Orbital Molecular describe la forma en la cual los electrones unen a los núcleos para formar moléculas; esta propone que los electrones tienen propiedades de onda o pueden ser tratados como tales y son descritos por sus respectivas funciones de onda. Por la teoría de la combinación lineal de orbitales atómicos, sabemos que, en la molécula de hidrógeno, el orbital de enlace es de menor energía que el orbital atómico $1s$ y que el de antienlace. La cantidad en que disminuye el orbital de enlace depende del traslape de los orbitales $1s$ de cada uno de los átomos.

Si suponemos que se tiene una cadena de N átomos de hidrógeno, tenemos entonces un número N de orbitales moleculares. El orbital de menor energía será aquél en el cual todos los orbitales $1s$ se encuentren combinados en fase y el de mayor energía será en el cual los orbitales se combinen fuera de fase. Entre ellos existen $(N-2)$ orbitales moleculares en donde hay combinación en fase y fuera de fase. Al tomar en cuenta un diagrama de energías se sabe que conforme el número de átomos aumenta simultáneamente lo hacen los niveles de energía, pero su separación parece aumentar muy poco en relación con las cadenas largas, en donde el nivel se marcaría fuera del esquema. Extrapolando a cadenas largas cristalinas se puede ver que existe un número muy grande de niveles dentro de un pequeño rango de energías. Una cadena de N átomos de hidrógeno parece ser un modelo muy simple; para encontrar una estimación de la separación de energía de los niveles. Esta puede contener 10^{20} átomos y el rango de energías puede ser de 10^{-19} J. La separación promedio entre los niveles puede valer únicamente 10^{-39} J. Los niveles de mínima energía en el átomo de hidrógeno están separados por energías del orden de los 10^{-18} J mostrando que la separación en un cristal es muy pequeña y se puede considerar como un rango continuo de energías, lo que se conoce como **banda de energía**. Así, en los sólidos, en lugar de un grupo de niveles discretos se tienen dos bandas de energía, nombradas banda de conducción y banda de valencia. La banda de valencia se nombra así, porque los electrones de valencia ocupan estos estados energéticos, y la banda de conducción es característica de los metales y semiconductores, por que se encuentra semi-llena y da lugar a la conducción electrónica. En moléculas pequeñas, el aumento en el traslape, aumenta la diferencia de energías entre orbitales de enlace y anti-enlace, sin embargo, para sólidos continuos, el

aumento en el traslape aumenta la diferencia de energías o ancho de banda, esta es nombrada banda prohibida, porque no existen estados energéticos localizados en ella.

En la mayoría de los metales la banda de conducción está parcialmente llena, en otros, se encuentra llena pero se superpone con una banda superior vacía, por lo tanto, si se aplica un campo eléctrico externo, los electrones comienzan a pasar a los niveles de la banda libre y se produce corriente eléctrica. En el caso cuando la banda de valencia está totalmente ocupada por los electrones y separada de la banda de conducción por una banda prohibida mayor a 3 eV, entonces el sólido es un dieléctrico. Si la anchura de la banda prohibida es menor que 3 eV se dice que el cristal es semiconductor. Cabe señalar que la estructura electrónica de los átomos que forman el sólido no es el único factor que condiciona la diferencia en la ocupación de las bandas, sino que también influye la naturaleza del enlace químico y de la estructura del cristal, ver figura 1 [7].

1.3.2. Tipos de Semiconductores

1.3.2.1. Semiconductores intrínsecos. Un semiconductor en estado puro es llamado intrínseco; en estos materiales la concentración de electrones (n) es igual a la concentración de huecos (p); así también el proceso de generación de portadores libres se desarrolla simultáneamente con el proceso de desaparición o recombinación. Ver figura 2. Por esto último, en el semiconductor se establece un cierto equilibrio de portadores de carga o competencia de generación – recombinación.

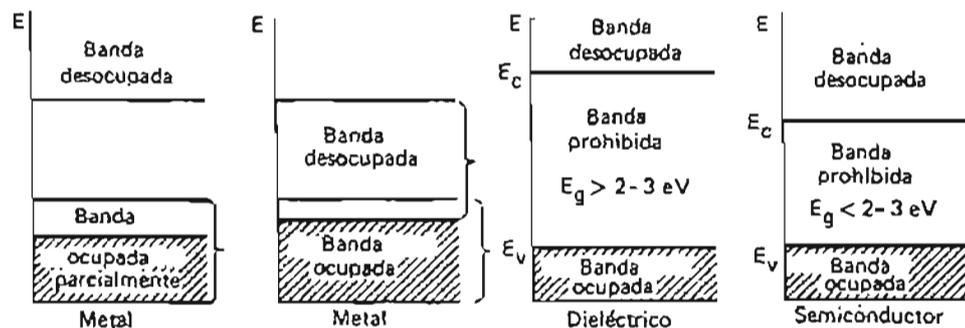


FIGURA 1 Ocupación de las bandas por los electrones en distintos tipos de sólidos; E_v es el límite de la banda de valencia, E_c es límite de la banda de conducción y E_g es la amplitud de la banda prohibida.

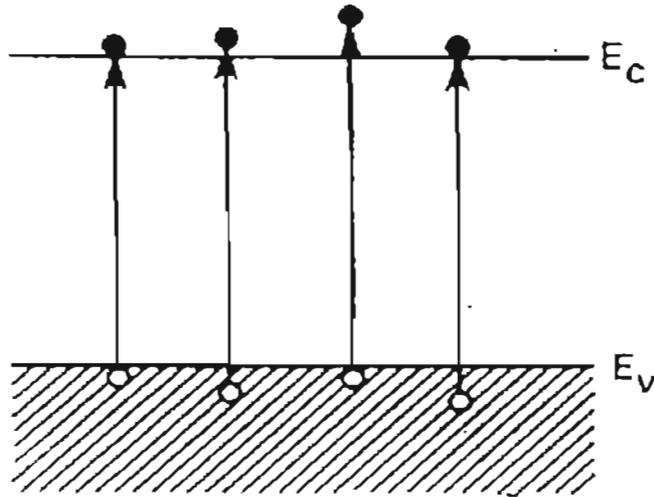


FIGURA 2 Diagrama de un semiconductor intrínseco. El número de electrones es igual al número de huecos. E_v = energía de la banda de valencia. E_c = energía de la banda de conducción. Tomado de la referencia 8.

Al aplicar el concepto de masa efectiva a los electrones de la banda de conducción, estos se pueden considerar como electrones libres y aplicando el modelo de Drude se puede determinar la densidad de corriente por (12):

$$J = neV = \left[\frac{ne^2\tau}{m^*} \right] E \quad (12)$$

en donde m^* es la masa efectiva del electrón, τ el tiempo de relajación y V es velocidad. Así también se tiene la conductividad eléctrica debida a los electrones es:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (13)$$

Con estos dos conceptos podemos introducir el concepto de movilidad de los electrones que es la magnitud de la velocidad de los electrones en un campo eléctrico aplicado ϵ :

$$\mu = \frac{V_{der}}{\epsilon} = \frac{e\tau}{m_n^*} \quad (14)$$

la movilidad se expresa en unidades [cm^2 / Vs]; aplicando la movilidad a j y σ se obtienen las siguientes relaciones:

$$j = ne\mu_n E \quad \sigma = ne\mu_n \quad \mu = \frac{e\tau}{m_n^*} \quad (15)$$

en el caso de un semiconductor intrínseco, existe el mismo número de huecos que de electrones, por lo que la conductividad está dada por

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (16)$$

Donde μ_n y μ_p son las movilidades de los electrones y huecos respectivamente.

1.3.2.2. Semiconductores extrínsecos

En los semiconductores extrínsecos existen impurezas que provocan efectos donadores o aceptores de acarreadores de carga, esto es, cuando aportan electrones con energía suficientemente pequeña como para saltar de la banda de valencia a la de conducción o cuando también aportan huecos a la banda de valencia. Cuando la cantidad de electrones que hay en la banda de conducción es mucho mayor que la cantidad de huecos que hay en la de valencia se dice que la conductividad es electrónica y en virtud de esto, los portadores de carga mayoritarios en este semiconductor son electrones y los minoritarios huecos, por lo que se llama del tipo n o semiconductor por exceso. Por el contrario, cuando la impureza es aceptadora los electrones pasan fácilmente de la banda de valencia a niveles aceptadores generando huecos libres y siendo estos los portadores de carga mayoritarios y los electrones minoritarios. La conductibilidad del semiconductor con impureza aceptadora tiene carácter de conducción por huecos, por lo que se le llama de tipo p o por defecto. Ver figura 3. Los materiales extrínsecos contienen alrededor de 100 a 1000 ppm de impurezas. En el semiconductor más estudiado (silicio), se han agregado impurezas como el P, Sb y As que son impurezas donadoras, además de elementos aceptadores como lo son el B, Al, Ga e In [8].

1.4. Métodos de depósito de películas delgadas

Con distintas técnicas de depósito para un mismo material se obtienen propiedades físicas diferentes debido a que el método utilizado proporciona a las películas propiedades eléctricas y ópticas características, y son dependientes de la estructura, morfología y la naturaleza de las impurezas incorporadas. También los parámetros de depósito influyen en las características deseadas. Algunas técnicas físicas de depósito principales para fabricar

películas semiconductoras transparentes son: Espurreo (“Sputtering” en inglés) y técnicas asistidas por iones. Los métodos químicos más empleados y que proporcionan los mas bajos costos en preparación de las POST son: Depósito por vapores químicos, Rocío pirolítico, “Sol-gel”, entre otras. A continuación se describen brevemente estas técnicas por medio de las cuales se realizaron diferentes POST con calidades variables, utilizadas por miembros del laboratorio experimental.

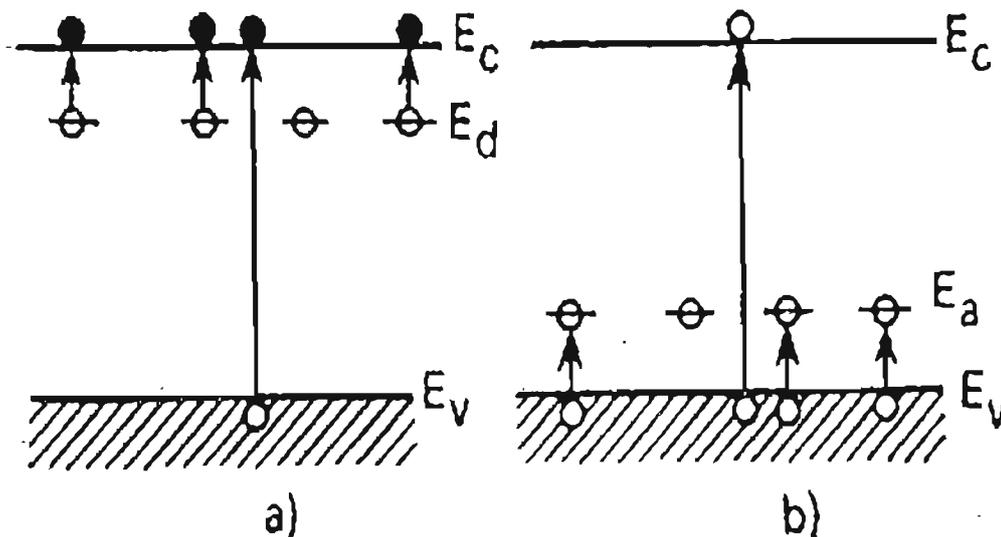


FIGURA 3 Diagrama energético de un semiconductor por exceso (a) y de uno por defecto (b). Tomado de la referencia 8.

1.4.1. Espurreo.

Una de las técnicas más utilizadas para el depósito de óxidos semiconductores transparentes es el espurreo; por medio de este método se pueden producir películas con una alta pureza; permite tener un mejor control sobre la composición y el espesor de la película; proporciona mayor resistencia a las películas además de mayor homogeneización. Para el depósito se crea un plasma por medio de un voltaje entre un ánodo y un cátodo, con lo cual el material a depositar es sometido a un bombardeo de iones. La presión de depósito varía entre 10^{-4} y 10^{-3} Torr. Existen otros dos modos de depósito en el espurreo, el sistema C. D. donde se aplica una corriente directa entre el cátodo y el ánodo, exclusivo para óxidos conductivos como el indio-estaño y metales. Otro sistema de espurreo utiliza pulsos de radio frecuencia, y se emplea para fabricar materiales aislantes y conductivos. El funcionamiento consiste en un generador de alta frecuencia conectado entre los electrodos

del sistema. El control de la estequiometría en las películas es sencillo con óxidos ya que elimina el uso de altas temperaturas y el tratamiento térmico post-depósito. Comúnmente las películas preparadas por espurreo a temperatura ambiente son amorfas; un incremento en la temperatura del sustrato o un tratamiento térmico de post-depósito proporciona acomodamiento cristalino y mejora el tamaño del grano. La calidad de estas películas depende de la velocidad de espurreo, de la temperatura del sustrato, de la mezcla del gas utilizado y de la presión.

1.4.2. Depósito por Vapores Químicos

El Depósito por Vapores Químicos (“Chemical vapor deposition”- CVD), consiste en la reacción de una o más especies gaseosas sobre la superficie del sustrato. En estos procesos, los óxidos metálicos se hacen crecer por medio de la evaporación de un compuesto organometálico apropiado tal como acetil acetatos u otros como los acetatos. El vapor que contiene el material es transportado a la superficie del sustrato a través de una corriente de gas inerte como argón o nitrógeno, sobre la superficie del sustrato se debe llevar a cabo la reacción química en fase heterogénea, evitándose totalmente las reacciones en fase gas, debido a la formación de polvos, los cuales pueden dar como resultado películas con mala calidad óptica. El esquema de un sistema de depósito por vapores químicos se muestra en la figura 4.

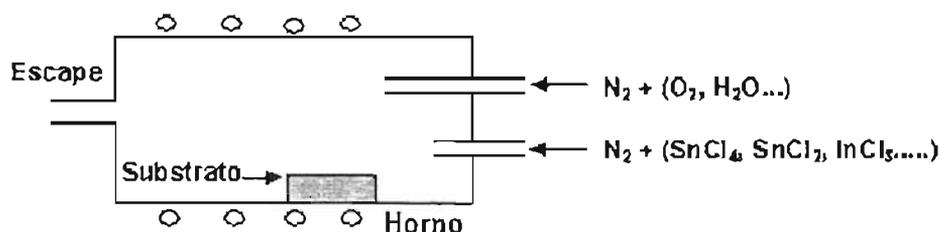
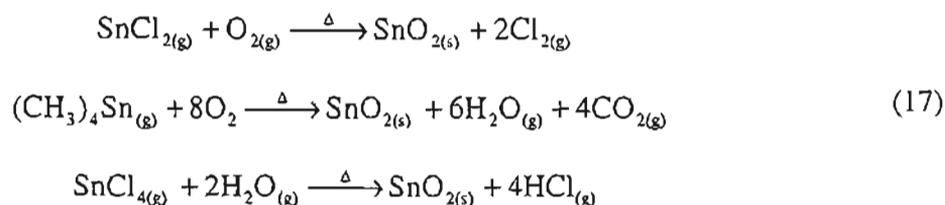


FIGURA 4. Sistema de depósito de vapor químico

Las características principales que presenta el depósito de películas empleando CVD son: sencillez, ya que se puede utilizar para tener una alta producción de películas sin requerir alto vacío para realizar el depósito, económica ya que utiliza equipo de bajo costo, alta pureza y control de la estequiometría.

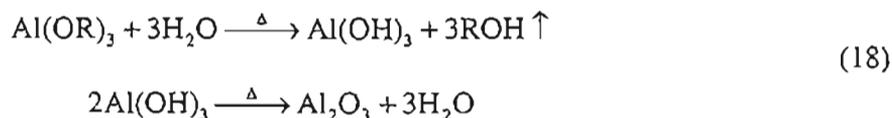
Se han propuesto distintos mecanismos de formación de películas por CVD, un ejemplo de la formación de SnO_2 a partir de dos diferentes compuestos, es el siguiente:



Existen ciertas incertidumbres acerca de la reacción de hidrólisis, pero se ha encontrado que la reacción de SnCl_4 o $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ toma lugar en la superficie que contiene átomos de oxígeno o moléculas de agua. Los principales parámetros a tomar en cuenta son el flujo de gas de arrastre, la composición del gas reactivo, la temperatura del sustrato y la geometría del dispositivo de depósito.

1.4.3. Técnica de Sol-Gel

Esta técnica consiste en sumergir el sustrato dentro de una solución que contenga compuestos metálicos hidrolizables y extrayéndolo a una velocidad muy baja en una atmósfera que contiene agua en forma de vapor, donde se llevan a cabo los procesos de hidrólisis y condensación. Finalmente, las películas son tratadas térmicamente a temperaturas entre los 500 y 800° C y repitiendo los procesos anteriores se forman películas transparentes de óxidos metálicos. Cualquier compuesto hidrolizable, como alcóxidos y algunos organometálicos son utilizados en este proceso. Un ejemplo de una reacción con alcóxidos es la siguiente:



Los parámetros importantes de depósito son la viscosidad de la solución, la velocidad de extracción del sustrato y la temperatura y velocidad de tratamiento térmico. De esta última depende que no se fracture la película [9].

1.4.4. Rocío pirolítico

En el método empleado en esta tesis para la formación de las películas, se utiliza una solución de la sal metálica pulverizada por medio de un gas acarreador (aire, N_2 , O_2), que transporta la solución hacia el sustrato en forma de pequeñas gotas. Los reactivos son seleccionados de forma que los productos no deseados sean volátiles a la temperatura de depósito. El sistema de rocío consiste en una boquilla que induce la formación de las gotas

pequeñas; la solución precursora de concentración constante; una parrilla de temperatura controlada para el calentamiento del sustrato; el sustrato (vidrio) y un compresor de aire o de gas para inducir el flujo del gas acarreador. En algunas ocasiones se utiliza movimiento del sustrato o de la boquilla para darle mayor uniformidad a la película. La figura 5 muestra un esquema general del sistema de rocío pirolítico.

Las propiedades de la película dependen: de la relación anión – catión en la solución; de la velocidad de rocío y naturaleza del gas acarreador; de la temperatura del sustrato; de las condiciones ambientales de trabajo, del tamaño de la gota y de la velocidad de enfriamiento del sustrato. El espesor, depende de la distancia entre la boquilla y el sustrato, la temperatura del sustrato, la concentración de la solución y la cantidad de la misma.

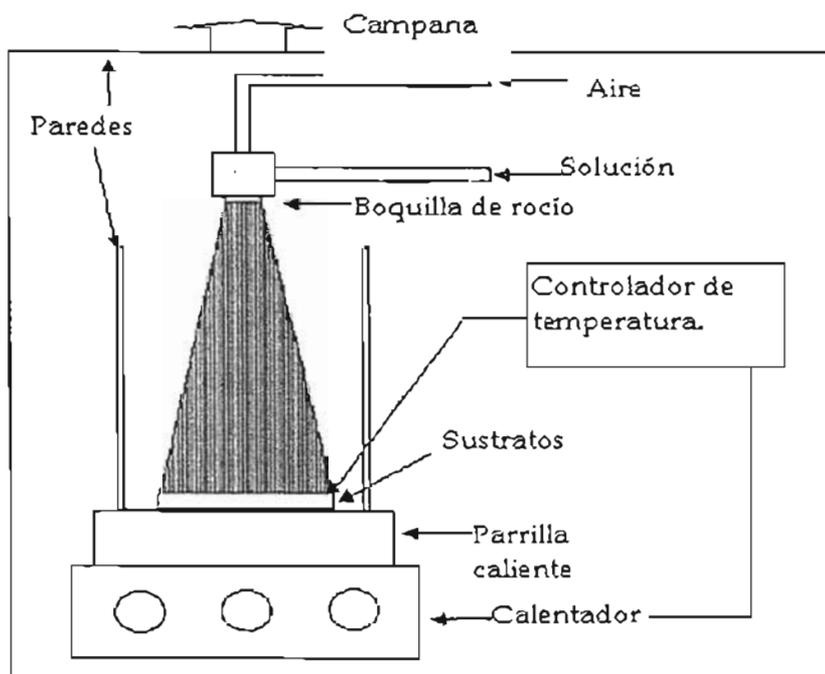


FIGURA 5. Diagrama de la constitución y orden del equipo.

La formación de la película se lleva a cabo a partir de la caída y llegada al sustrato de la gota, de cómo reacciona sobre la superficie; de la evaporación del disolvente que se relaciona directamente con el tamaño de la gota y al momentum que tiene sobre la superficie del sustrato. Lo ideal para el depósito es que la gota llegue al sustrato sin disolvente, esto es, que haya evaporado todo antes de alcanzar la superficie, formándose así un vapor del precursor. En la figura 6, se esquematiza el proceso de rocío pirolítico con

distintos tipos de tamaños de gota, cuando varía la distancia de la boquilla al sustrato y la temperatura [10].

1.4.4.1. Técnicas de atomización

Para que la técnica de rocío pirolítico opere correctamente, se necesita de dos parámetros importantes:

- 1.- preparación de gotas muy finas y uniformes.
- 2.- la descomposición térmica controlada.

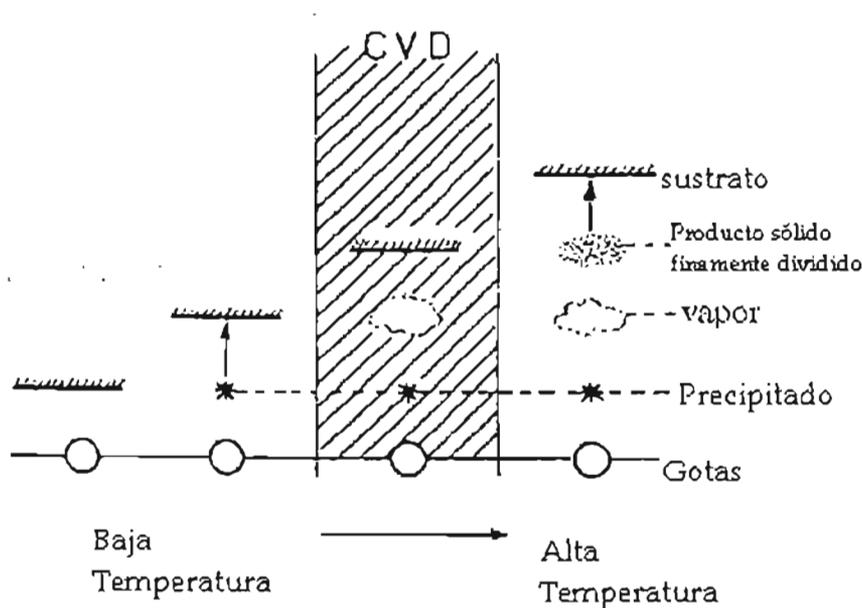


FIGURA 6. En este esquema se muestra dependencia de la temperatura de trabajo con los procesos involucrados a lo largo del viaje de las gotas hacia el sustrato en nuestro sistema. En principio se depositan polvos por la presencia de precipitado (bajas temperaturas). A una temperatura y distancia óptima (zona sombreada), se lleva a cabo un proceso similar al CVD (ver sección 1.4.2). A muy altas temperaturas, el depósito se hace en forma de sólido lo que proporciona disminución en la calidad a la película.

Se han desarrollado boquillas comerciales de atomización con los que se puede tener control en la reproducibilidad del tamaño y forma de las gotas; no así, para controlar la distribución de las mismas, cosa que nos lleva al desarrollo de otras técnicas para superar este problema.

Atomización ultrasónica. En esta técnica se utiliza un nebulizador ultrasónico que permite obtener reproducibilidad en la uniformidad y tamaño de las gotas del orden de micrómetros. La solución se vaporiza con un nebulizador que emite una frecuencia de 2.56 Mhz. La solución es convertida en gotas muy finas por ondas ultrasónicas de tamaños muy pequeños y con una distribución uniforme, estas son arrastradas por el gas acarreador hasta el sustrato conforme se va acercando al mismo, evaporándose el disolvente. Los reactivos son difundidos en el sustrato y ocurre una reacción heterogénea que permite la formación de película delgada (proceso CVD de la figura anterior). La ventaja de este método sobre el rocío neumático, es que la velocidad de flujo del gas acarreador, es independiente de la velocidad de flujo del aerosol.

Rocío corona. La eficiencia en el depósito de película delgada se define como la relación de átomos depositados entre los que se pierden en la campana. Esta pérdida se ha minimizado aplicando una descarga eléctrica que controla el transporte de las gotas de solución en forma de aerosol hacia el sustrato. Las gotas formadas alcanzan la superficie del sustrato controladas por el campo eléctrico aplicado del que siguen la dirección, mejorando el crecimiento de la película ya que la mayor parte de las gotas choca con el sustrato. Las gotas son formadas por medio de un transductor ultrasónico formando una nube de aerosol de distribución uniforme que es llevada a la cámara de rocío por medio de una boquilla de vidrio con flujo de gas que se encuentra angulada de cero a noventa grados con respecto al sustrato. En el otro extremo de la boquilla se coloca un extractor que produce un flujo laminar del rocío. Las gotas son cargadas electrostáticamente mediante una laminilla colocada debajo de la fuente del aerosol. Al aplicar voltajes altos, se produce una descarga de tipo corona en el filo de la laminilla y la corriente iónica resultante carga todas las gotas formadas. Para esta técnica los potenciales de voltaje aplicados van de 20 a 60 kV. En unos trabajos se ha utilizado la laminilla junto con un plato metálico que sirve como base del sustrato y por lo tanto sobre la parrilla de calentamiento y que dirige mejor a las gotas que han sido cargadas [9].

Rocío pirolítico electrostático. En la preparación de películas delgadas de tipo espinela, se ha implementando un método de rocío electrostático horizontal en conjunto con un plato capilar, que no es mas que un disco de acero inoxidable usado como sustrato y calentado con una parrilla de temperatura controlada. El método consiste en aplicar un voltaje

positivo (mas de 12.5 kV) en la boquilla, forzando a la solución a fluir hacia el sustrato y formando un rocío cargado positivamente. Las gotas tienden a ir hacia el sustrato por la fuerza electrostática llevándose a cabo la pirólisis en la superficie o antes de tocar la misma. La distancia que debe de haber entre la boquilla y el sustrato es de apenas 6 μm [14] la ventaja de esta técnica radica en que la morfología de la capa es controlada para una forma tanto porosa como densa, al ajustar el tiempo de depósito [11].

1.5. Películas delgadas de óxidos metálicos preparados por rocío pirolítico.

En ésta sección hablaremos de algunas de las características que presentan películas formadas a partir de óxido de estaño, de óxido de zinc y con la mezcla de estos, para una mejor observación de los beneficios que puede ofrecer el desarrollo de películas formadas con ambos óxidos, ya que estas películas presentan características de los dos tipos de compuestos, como la resistencia a ambientes corrosivos por parte del óxido de estaño SnO_2 o el aumento en conductividad por parte del óxido de zinc ZnO .

1.5.1. Películas de SnO_2 .

Usualmente son formadas por medio de una solución de cloruro de estaño SnCl_4 en etanol, soluciones que se prefieren por su baja tensión superficial y viscosidad que facilita la formación de gotas pequeñas; además de que sus puntos de ebullición permiten que el disolvente sea removido eficientemente en fase vapor. La solución es acidificada con ácido clorhídrico HCl , ácido fluorhídrico HF [12], ácido acético [13], etc., lo que también provee de una fuente de dopaje y un aumento en la disolución de las sales. Para este efecto también se han utilizado otros compuestos como SnF_2 [14]. En diversos estudios de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de SnO_2 y $\text{F}:\text{SnO}_2$ se han utilizado soluciones alcohólicas de concentración 2M de SnCl_4 . Las películas sin dopaje tienen apariencia lechosa y alcanzan un valor de resistividad de $33 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ y de setenta a setenta y cinco por ciento de transmitancia. Se ha logrado realizar películas dopadas con una solución de NH_4F en un rango de uno a cuarenta por ciento en peso que muestran un incremento en transmitancia conforme aumenta la cantidad de flúor hasta alcanzar valores de hasta 85 % de transmitancia. La resistividad disminuye a $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ de 1 –8 % en peso [15].

Se han realizado estudios estructurales de películas policristalinas de SnO₂, formadas por rocío pirolítico ultrasónico, variando la temperatura del sustrato que va de 300-450° C, y a diferentes concentraciones de SnCl₂.H₂O en la solución de partida. Se encontró que existe una dependencia lineal entre la velocidad de crecimiento y la concentración del precursor, lo que indica que el proceso está limitado por la difusión de la fase gaseosa de esta especie. Además, encontraron que esta especie cristaliza en estructura de rutilo hexagonal [4].

1.5.2. Películas de ZnO.

Se han preparado películas uniformes con buena adherencia por el método de rocío pirolítico con sales de Zinc (cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos), ya sea con o sin elementos dopante; muchas de las cuales se depositan por descomposición pirolítica de soluciones alcohólicas de acetato de Zinc. A estas soluciones se han adicionado elementos de impureza como lo es el indio, aluminio, litio, tecnecio, etc., en forma de cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos y acetilacetatos [11].

La orientación cristalina de las películas y el tamaño de grano, muestran una dependencia a la temperatura del sustrato [16,17]. Algunos resultados obtenidos con estas películas han presentado resistencias por cuadro con valor de 36 Ωcm⁻² y con resistividad de 2 X 10⁻³ Ωcm y una transmitancia mayor al 85% [18]. Los datos de energía de gap de banda que se obtuvieron en un estudio de películas de acetato de zinc muestran valores de hasta 3.203 eV, determinado a partir de las curvas de absorción [19]. En estudios donde se varia la temperatura de depósito se encontró que el espesor dependía de la temperatura del sustrato, encontrando formación de cristales tipo Wurtzita, que mostraban una transmitancia con valor de 90%, depositadas a una temperatura de 430° C [16].

Películas formadas con átomos flúor ZnO:F o dopadas muestran valores de resistividad de 5.5X10⁻² Ωcm con valores de 90% de transmitancia y una temperatura óptima de depósito de 450° C con concentraciones 0.2M [20]. En otro estudio de este sistema se encontró una concentración óptima de fluoruro de amonio de 0.6% en peso con la que se obtenía una resistividad de 10⁻¹ Ωcm y un valor en el gap de banda de 3.2 eV [21].

1.5.3. Películas del sistema binario ZnO-SnO₂.

Las aplicaciones de películas delgadas de óxido de Zinc (ZnO) y de óxido de estaño (SnO₂) son variadas, desde sensores de gases a celdas solares. Las películas de óxido de Zinc (ZnO) tienen una alta transparencia en el visible, además son más estables en atmósferas ácidas que sus similares ITO y TO, utilizados en la fabricación de celdas solares de silicio amorfo. Las películas de óxido de estaño (SnO₂) tienen una alta estabilidad en soluciones ácidas y básicas y en medios oxidantes a altas temperaturas. En la literatura especializada, se ha propuesto que la combinación de ambos óxidos mezcla las propiedades del SnO₂ y del ZnO. Las películas formadas por dos óxidos binarios tales como el ZnO-SnO₂ se les conocen como sistema binario-binario. Al tener presente en una película delgada ambos óxidos, es posible formar compuestos ternarios tales como estanato de zinc (Zn_xSnO_x) el cual se ha reportado que presenta dos tipos de fases, perovskita ZnSnO₃ y espinela Zn₂SnO₄ [22]. Ver las estructuras en las figuras 7 y 8.

La primera publicación acerca de la síntesis de POST con el sistema binario – binario ZnO -SnO₂ fue realizada por Enoki y colaboradores en Japón en el año de 1992, con el objeto de mejorar la calidad de películas del sistema CdO-SnO₂; en particular, la falta de transparencia de las mismas. Por lo tanto, se utiliza al Zinc por que este elemento tiene la misma valencia y diferente radio iónico que el Cadmio, y se puede considerar que provee a la película una mejora en las propiedades al ocupar el sitio de los átomos de Cadmio. El depósito lo realizaron por medio de espurreo por radio frecuencia, utilizando cuarzo como sustrato. Los materiales de partida fueron sinterizados por medio de los óxidos correspondientes (ZnO y SnO₂), a diferentes concentraciones de zinc. Sus mejores resultados los obtuvieron con películas preparadas con targets 20% en mol de zinc, presentando estructura de perovskita (Zn₂SnO₄), y una resistividad de $9 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ [23].

En 1994 el investigador T. Minami y colaboradores publicaron un artículo en donde describen la preparación de películas delgadas de estos mismos óxidos, preparadas por espurreo por radio frecuencia, en donde obtienen películas tipo perovskita después de tratamiento térmico. Obtienen menores resistividades $4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$, con transmitancia de 80% en el visible. Encontraron que las películas de estanato de zinc son más termoestables con respecto a películas de SnO₂ y ZnO; más termoestables en ambientes ácidos

comparadas con SnO_2 , y químicamente más estables en soluciones ácidas o básicas que las películas de ZnO [24]. Las condiciones experimentales de la elaboración de estas películas por estos investigadores se analizan y comparan en la tabla 1.

Recientemente se han publicado artículos sobre la síntesis de POST de diferentes materiales por medio de rocío pirolítico, debido al bajo costo de esta técnica y a la variedad de aplicaciones que tienen estas películas. Para el sistema ZnO-SnO_2 , utilizado en este trabajo, hallé y me basé en las publicaciones mencionadas a continuación.

1.6. Condiciones experimentales de depósito de películas de ZnO-SnO_2 preparadas por rocío pirolítico.

En 1996 Stambolova publicó la preparación de POST de estannato de zinc, obteniendo películas cristalinas de tipo espinela (Zn_2SnO_4) solo por tratamiento térmico post-deposito. Los mejores resultados los obtuvieron para una relación de concentración de $\text{Zn} : \text{Sn} = 4.1 : 1$ en solución.

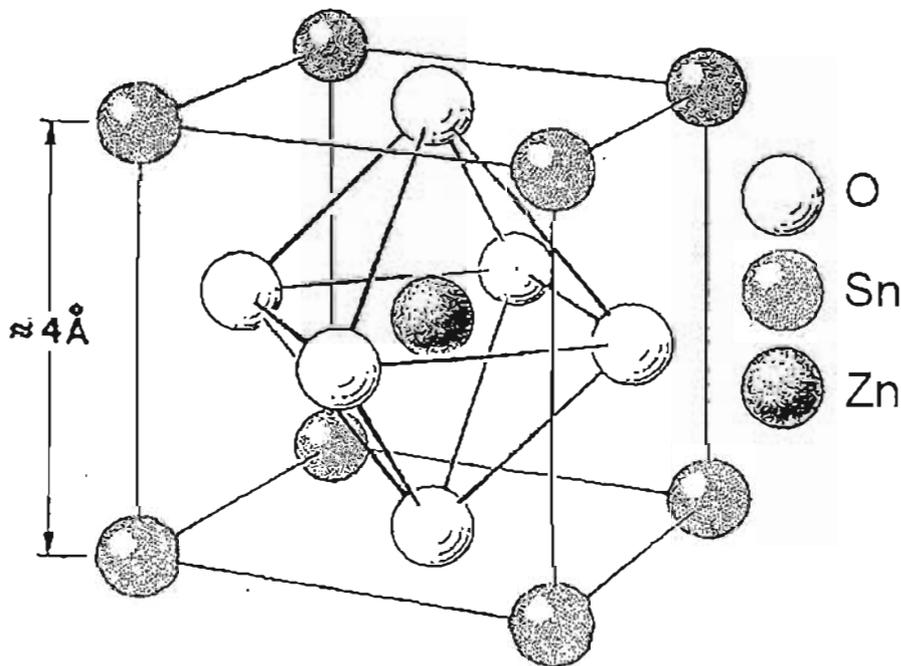


FIGURA 7. Estructura tipo perovskita para compuestos del tipo ABO_3 (ZnSnO_3). (b) parte de dos capas en la estructura de SnO_3 .

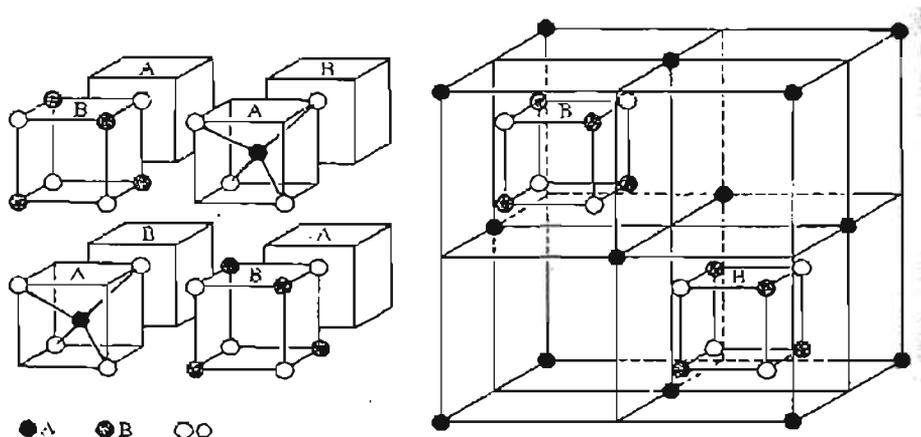


FIGURA 8. Estructura tipo espinela AB₂O₄ (Zn₂SnO₄).

TABLA 1. COMPARACIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DE SÍNTESIS DE PELICULAS DELGADAS POR ESPURRO.		
Condiciones experimentales.	Enoki	Minami
Gas de depósito	Argón puro	Argón puro
Sustrato	Cuarzo	Vidrio borosilicato
Presión del gas	0.1 Pa	0.4 a 1.2 Pa
Presión de vacío	1.0 X 10 ⁴ Pa	—
Potencia de radio frecuencia	200 W	50 W
Distancia sustrato-objetivo	4 cm	—
Temperatura del sustrato	323 a 673 K	323 a 573 K

La obtención de la fase cristalina (Zn₂SnO₄) la lograron al someter a tratamiento térmico los sustratos después del depósito, ya que la formación de la fase Zn₂SnO₄ es muy lenta, por lo que tuvieron que utilizar un calentamiento de 1000 °C durante 10 horas, eliminando así el ZnO superficial, que se desprende por evaporación. Estos investigadores proponen que este calentamiento es necesario ya que la película antes de ser tratada está compuesta por las fases ZnO y SnO₂, y que estas reaccionan completamente durante el calentamiento y son transformadas en una sola fase con estructura tipo espinela [25].

Recientemente (2003) en la universidad de ciencias de Damghan-Irán, Bagheri-Mohagheghi, publicaron un artículo donde describe la síntesis y caracterización de un sistema binario – binario de SnO₂-ZnO por medio de rocío pirolítico, variando la composición química de partida. Prepararon una solución estándar de SnO₂ usando como

disolvente agua – etanol con una concentración del 33 % en peso de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, agua y etanol, y agregaron 1% en peso de HCl para aumentar la disolución. Depositaron películas con esta solución, y agregaron cloruro de zinc a la solución inicial para diferentes concentraciones en % en peso (de 0% a 40% en intervalos de 5%). Encontraron que se forma el sistema binario-binario de ZnO-SnO_2 , además estudiaron las propiedades ópticas y eléctricas de sus películas. Las características de depósito presentadas por estos investigadores se comparan en la tabla 2, junto con los parámetros utilizados en nuestro trabajo. Como ya se mencionó, las propiedades de las películas preparadas por RP, dependen de estos parámetros, como son el tipo de sustrato, la temperatura, la distancia boquilla – sustrato, el gas acarreador, el volumen de la solución, así como la naturaleza de los reactivos y el disolvente utilizado; estos se mantuvieron constantes en los valores óptimos en la formación de películas con alta transparencia y baja resistividad [26].

En el 2004 desarrollé en el laboratorio del Instituto de Física de la UNAM pruebas para la obtención de POST con estos mismos compuestos, con el objetivo de mejorar las propiedades electrónicas y ópticas de este sistema, por medio del rocío pirolítico. Buscando las condiciones ideales de depósito, al variar la concentración de zinc, se logró mejorar la calidad eléctrica de las películas cuando comparamos nuestros resultados con los descritos anteriormente. La variación en la cantidad de zinc se realizó de 3 a 71 % en mol en solución, utilizando como fuente $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. En la tabla 3 se muestran las cantidades utilizadas de acetato zinc y cloruro estánico, así como los porcentajes de zinc en solución que se utilizó para la formación de las películas de ZnO-SnO_2 . El acetato de zinc fue disuelto en 15 ml de agua agregando 1 ml de HCl en todas las muestras para facilitar la solubilidad del mismo; esta solución se agregó a 15 ml de una solución de SnCl_4 en etanol; para así obtener 30 ml totales. Esta solución se rocía sobre vidrio coming de 0.8 mm de espesor que se encuentra a una temperatura de 450°C (temp. ideal de depósito), a una distancia de 30 cm de la boquilla y utilizando aire comprimido como gas acarreador [10].

Cabe mencionar que los depósitos, así como las determinaciones de las propiedades eléctricas y ópticas de las películas se realizaron cinco veces, presentándose el promedio de los resultados obtenidos en todos los casos.

TABLA 2. Comparación de las condiciones experimentales de depósitos de ZnO-SnO₂ preparados por la técnica de rocío pirolítico por diversos autores.

Referencia	Stambolova [25]	Mohagheghi [26]	Este trabajo
Precursor Sn	SnCl ₄ 0.5M	SnCl ₂ .2H ₂ O 33% peso	SnCl ₄ sólido
Precursor Zn	Son en HNO ₃	ZnCl ₂ variando el porcentaje.	Zn(CH ₃ COO) ₂ sólido
Disolvente	Agua – HNO ₃	Agua – etanol – HCl	Agua – etanol - HCl
Proporción Zn:Sn	De 3:1 hasta 4:1	0% a 40% en peso Zn	De 3% a 71% contenido de Zn
Sustrato	Alumina	Vidrio	Vidrio
Temp. De sustrato	450 – 480 °C	480 °C	450 °C
Gas acarreador	Argón	Aire	Aire
Distancia Boquilla sustrato	10 – 12 cm	45 cm	30 cm
Velocidad de flujo	0.2 – 0.3 ml / seg	14 ml / min	5 ml/ min
Volumen solución	-----	10 ml	30 ml

TABLA 3. Soluciones utilizadas en la preparación de las películas de ZnO-SnO₂ para los estudios de caracterización.

Serie	SnCl ₄ .5H ₂ O Gramos	Zn(CH ₃ COO) ₂ Gramos	*Conc. de estaño en solución (M)	**Conc. de zinc en solución (M)	% zinc en solución.
A	5.258	0.000	0.5	0	0
B	5.100	0.083	0.485	0.015	3
C	4.942	0.165	0.47	0.03	6
D	4.732	0.275	0.45	0.05	10
E	4.521	0.385	0.43	0.07	14
F	4.206	0.550	0.4	0.1	20
G	3.838	0.743	0.365	0.135	27
H	3.260	1.045	0.31	0.19	38
I	2.734	1.320	0.26	0.24	48
J	2.156	1.623	0.205	0.295	59
K	1.525	1.953	0.145	0.355	71

*El cloruro de estaño se disolvió en 15ml de etanol.

** El acetato de zinc se disolvió en 15ml de agua destilada agregando 1ml de HCl a todas las muestras para facilitar la solubilidad del compuesto.

*** Todas las muestras se realizaron por quintuplicado para evaluar la reproducibilidad de la técnica. Los resultados presentados son un promedio general de todos los depósitos.

CAPITULO 2. RESULTADOS

2.1. Introducción

Una vez que se han depositado las películas, para conocer sus propiedades se lleva a cabo la caracterización por medio del estudio de su composición química, sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas. A continuación se explica el funcionamiento de las técnicas de caracterización y una discusión de los resultados obtenidos a partir de las técnicas que se utilizaron en la realización de este trabajo.

2.2. Análisis elemental

2.2.1. Microscopio Electrónico de Barrido

Al incidir un haz de electrones en una muestra, se generan distintas señales que son conocidas como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, etc. El Microscopio Electrónico de barrido (MEB) permite obtener imágenes con una alta magnificación; además, es posible realizar análisis elemental con un equipo adicional que detecta los rayos X característicos de cada elemento. Este equipo contiene por lo regular tres detectores: uno para los rayos x, otro para los electrones secundarios y otro para los electrones retrodispersados. Además, contiene una interfaz con una computadora, con la cual se controla el equipo y se analizan los resultados obtenidos.

El funcionamiento de un MEB consiste en lo siguiente: el haz de electrones se genera desde un filamento, generalmente de tungsteno, el cual funciona como un cátodo y al que se le aplica un alto voltaje para calentarlo. El ánodo crea fuerzas de atracción para los electrones provocando que éstos sean acelerados, después son colectados y enfocados hacia un punto de la muestra por medio de lentes condensadoras; unas bobinas a las cuales se les aplica un voltaje variable para generar un campo magnético, desvían los electrones hacia la cámara donde se encuentra la muestra a examinar. Las señales generadas por el haz de electrones son monitoreadas por los diferentes detectores ya mencionados. Ver la figura 9. Los electrones secundarios son los electrones de los átomos que han sido expulsados por interacciones con el haz de electrones primario; estos electrones generalmente presentan baja energía (mucho menor 50eV), y provienen de una región no muy profunda de la muestra, lo que produce una imagen de la superficie de la misma. Ver figura 10, donde se

observa la superficie de las muestras de ZnO-SnO₂ preparadas a distintas concentraciones de zinc en la solución de partida.

La diferencia en el espesor que presentan las películas a diferentes concentraciones de zinc en la solución de partida y proporcionalmente en la película, influye considerablemente en las propiedades de la misma, como son sus propiedades eléctricas y ópticas que se discutirán en el inciso 2.3 y 2.6.

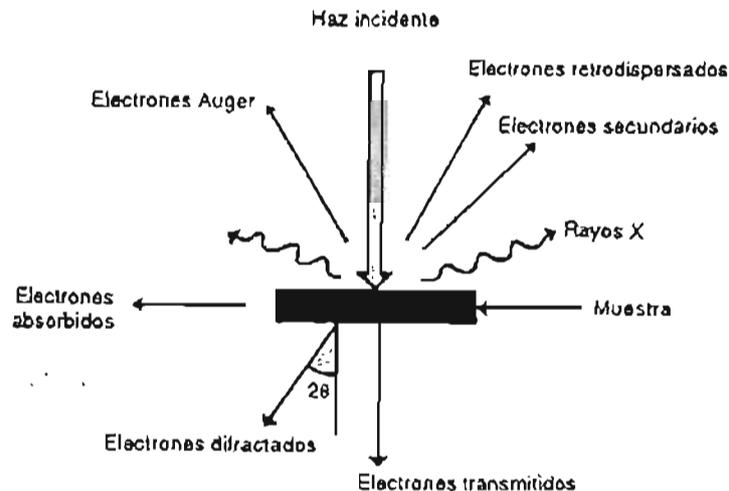


FIGURA 9. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz de electrones con la muestra.

Como se comentó anteriormente, un MEB se utiliza además para la realización de análisis químico cuantitativo, mediante una técnica llamada Espectroscopia de Rayos X dispersados, conocida en la literatura especializada como EDS o EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy); esta se basa en la detección de los rayos X que surgen cuando un electrón excitado pasa a un nivel desocupado de mas baja energía, el electrón excitado surge debido al bombardeo de la muestra con el haz de electrones. Como los niveles energéticos y por ende los rayos X generados tienen una energía característica para cada elemento, es posible determinar la composición elemental de la muestra. La técnica EDX presenta una relativa alta exactitud para calcular la composición cuantitativa mediante un programa de computadora, el cual hace uso de datos tabulados para muestras estándar. En la figura 11 se muestran los resultados de composición de las películas sintetizadas con diferente concentración de zinc en solución obtenidos por EDX [27].

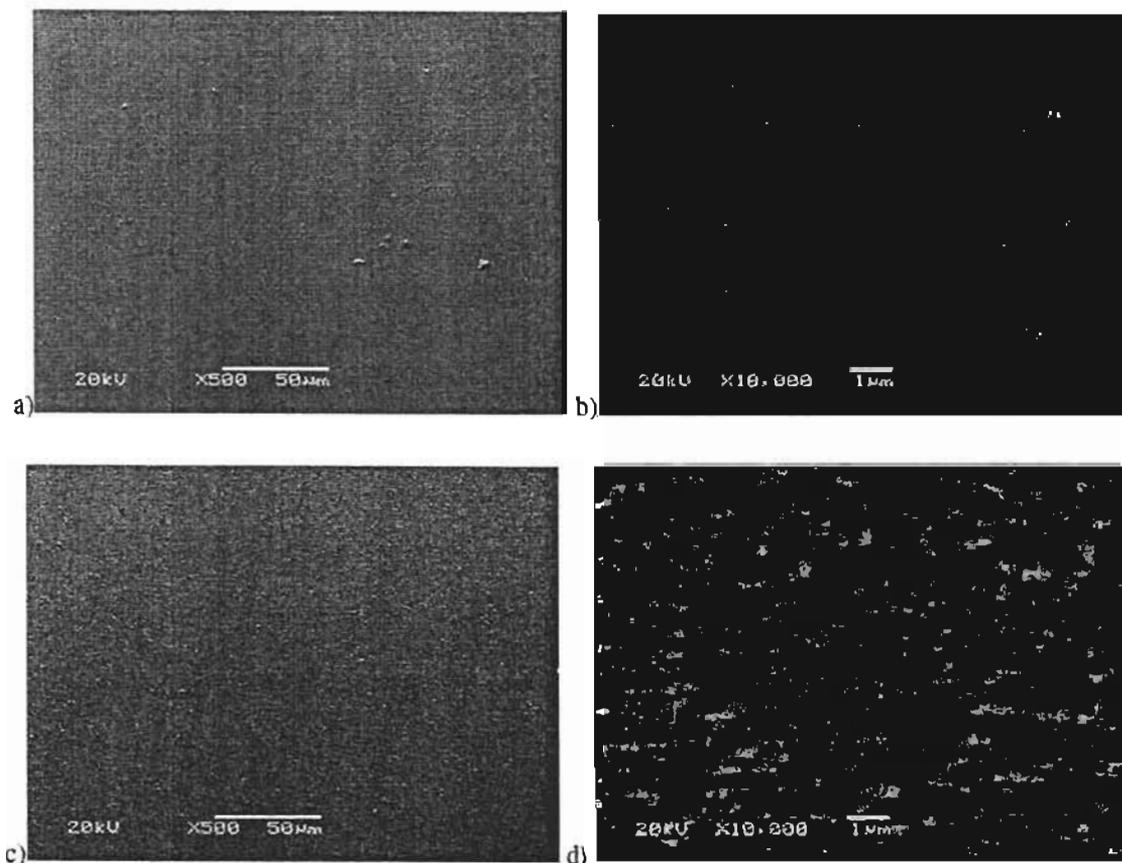
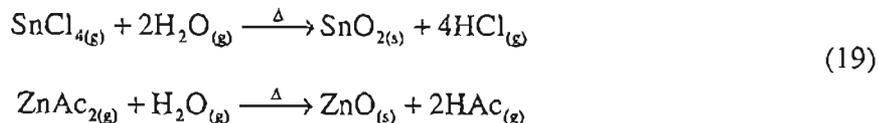


Figura 10. Micrografías de diferentes muestras. La foto a) muestra la superficie de una película policristalina (6% de zinc en solución) con un aumento de 500, la foto b) es de la misma película pero con un aumento de 10,000. En la foto c) se observa una película amorfa (38% de zinc en solución) con un aumento de 500 y en la d) la misma película con un aumento de 10,000. Se puede ver la diferencia marcada en los espesores que existe entre estas películas, en donde se presenta mayor rugosidad por parte de las películas amorfas (a y b) y mayor homogeneidad con películas policristalinas (c y d).

El microscopio de barrido electrónico que se usó fue de la marca JEOL modelo 5600 LV de bajo vacío con un detector de RX dispersados marca Thermonoran.

2.2.2. Discusión

Las reacciones de pirólisis para la formación de óxido de estaño y óxido de zinc son las siguientes, partiendo de los respectivos compuestos utilizados en este trabajo:



Donde Ac es acetato y HAc es ácido acético, y (s) indica que el compuesto está en fase sólida y (g) que está en fase gaseosa

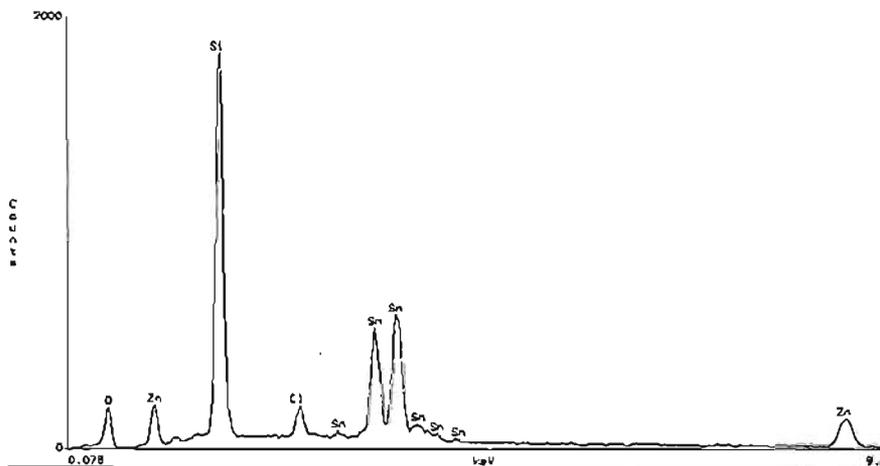
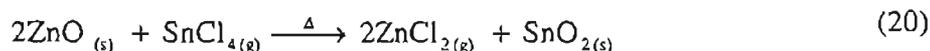


FIGURA 11. Resultados del análisis por la técnica EDX. Cada pico es una señal característica que representa un elemento diferente. En este difractograma se muestran los elementos componentes en nuestras películas: Sn, Zn, O, Cl y Si que pertenece al vidrio.

La copirólisis o pirólisis simultánea de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se realizó con el objeto de formar el sistema binario – binario $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$. Uno de los principales problemas encontrados en la formación de la película fue éste proceso de copirólisis, ya que la composición en la solución de partida es distinta a la encontrada en la película, debido a las interacciones que existen entre los productos de la reacción y los compuestos de partida al estar ambos en contacto con la superficie del sustrato a 450°C . Los resultados que se obtuvieron por espectroscopía de rayos X dispersados, muestran que el contenido de Zn en las películas (Zn_p) es mucho menor que en la solución de partida, esto puede deberse a la evaporación o sublimación de cloruro de zinc, basándonos en la siguiente reacción:



ésta reacción sucede en el seno de la copirólisis y explica la baja incorporación de zinc en la película sintetizada por RP. Este resultado concuerda con el encontrado por otros

investigadores en donde se ha preparado este mismo sistema por el método de rocío pirolítico [25] y por el método de espurreo por radiofrecuencia [23]. En la figura 12, se muestra la variación del contenido de zinc en nuestra película con respecto al contenido de zinc en la solución de partida para todas las muestras preparadas en este trabajo.

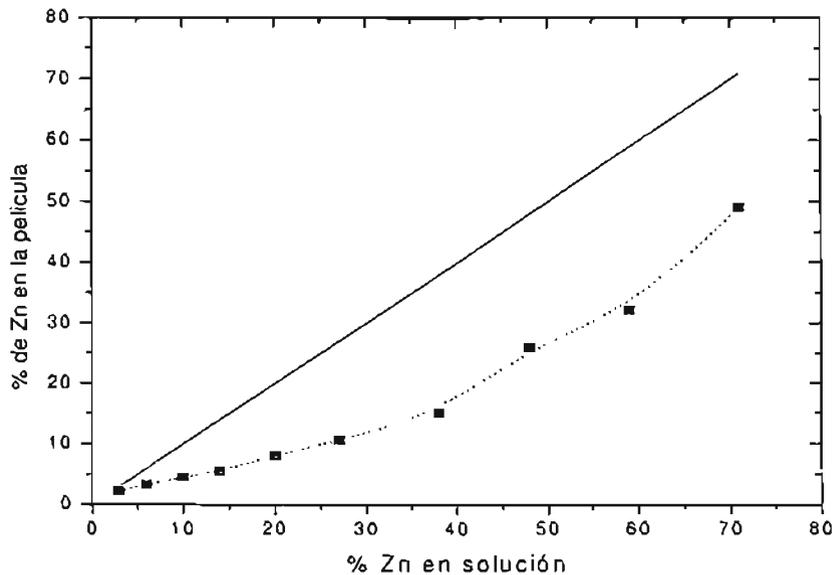


FIGURA 12. Relación de la concentración de Zinc en la solución comparada con la concentración de Zinc en la película. Podemos observar que hay una disminución en el contenido de Zinc en la película (línea punteada) comparada con el esperado (línea sólida). El contenido de Zinc en la película se determinó por espectroscopia de rayos X dispersados en un microscopio electrónico de barrido. Ver detalles en texto.

2.3. Mediciones de espesor

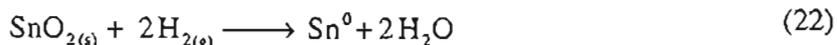
2.3.1. Perfilómetro

El espesor es uno de los parámetros más importantes que se debe tomar en cuenta en las películas, ya que muchas de sus propiedades son dependientes de éste. Para medir el espesor se pueden emplear diferentes métodos, pero normalmente se utiliza la técnica de perfilometría. Un perfilómetro, es un instrumento que arrastra una aguja de diamante sobre la superficie de la película, mientras la muestra y la plataforma permanecen fijas. De manera que si se graba un escalón en la película, por medio de su desgaste el espesor es directamente leído como la altura del escalón, ver figura 13.

El desgaste de las películas se realiza mediante la reducción de la misma utilizando hidrógeno gas obtenido a partir de la siguiente reacción:



La formación de estaño metálico provoca la formación del escalón, según la siguiente reacción:



el escalón es medido por medio del perfilómetro. En el caso de las muestras analizadas en este trabajo, para medir el espesor de las películas, se utilizó el equipo Alpha Step 200 cuya precisión es de 50Å [28].

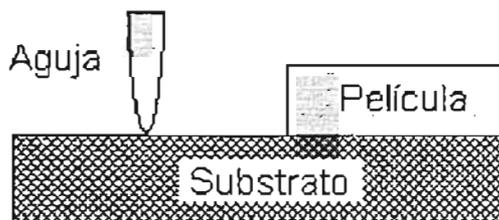


FIGURA 13. Medición del espesor de una película delgada empleando un perfilómetro.

2.3.2. Discusión

Las mediciones de espesor se realizaron por el método descrito en el punto anterior. Para todas las películas sintetizadas se utilizó un volumen de 15 ml de solución con una concentración total 0.5 M, se encontró que el espesor tiene valores en el intervalo entre los 200 y 550 nm. En la figura 14 se observa que los mayores espesores se encontraron en las películas con bajo contenido de zinc, las películas que se prepararon con soluciones que contienen alta concentración de zinc muestran espesores más delgados, debido a la evolución de cloruro de zinc que se explica por medio de la Ecuación (20), por lo que la incorporación de zinc en la película es menor que el de estaño, lo que concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopía de rayos X dispersados (figura 12) y los resultados reportados en la literatura para películas del mismo sistema preparadas por la técnica de RP. Esta relación de baja cantidad de zinc en la película y la disminución del espesor de la misma se debe a la evolución del cloruro de zinc y de óxido de zinc que evitan la

incorporación del mismo a la película. Esto se puede explicar de una manera sencilla, si suponemos que se incorpora solo la mitad de los átomos de Zn de los que existen en solución y que todos los átomos de Sn se incorporan a la película. Por ejemplo, si la solución de partida contiene dos átomos de Zn y diez de Sn, la película contendrá 11 átomos en total. En cambio si la solución contiene 10 de Zn y 2 Sn, se incorporarían 5 Zn y 2 Sn, entonces la película estará formada por 7 átomos, es decir es más delgada. Entonces, al ir aumentando la cantidad de zinc en solución, va disminuyendo la cantidad de estaño y la película formada contendrá menos átomos totales y por lo tanto tendrá un espesor menor.

2.4. Propiedades estructurales

2.4.1. Difracción de rayos X

Es una herramienta que da información estructural! La difracción de rayos X ocurre cuando una radiación electromagnética interactúa con la estructura periódica de un sólido cuya distancia es cercana o igual a la longitud de onda de la radiación. La longitud de onda de los rayos X va de 0.7 Å - 2.3 Å, y está dentro del rango de las distancias interatómicas en sólidos cristalinos (0.8 Å - 3 Å).

En la figura 15 (a), se muestra la producción de rayos X cuando los electrones de un filamento caliente son acelerados por medio de una diferencia de potencial y chocan con un blanco metálico (Cu, Fe u otros). La técnica consiste en incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra. La interacción del haz de rayos X con la muestra se describe con la conocida fórmula deducida por Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (23)$$

ver figura 15 (b), donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo de difracción.

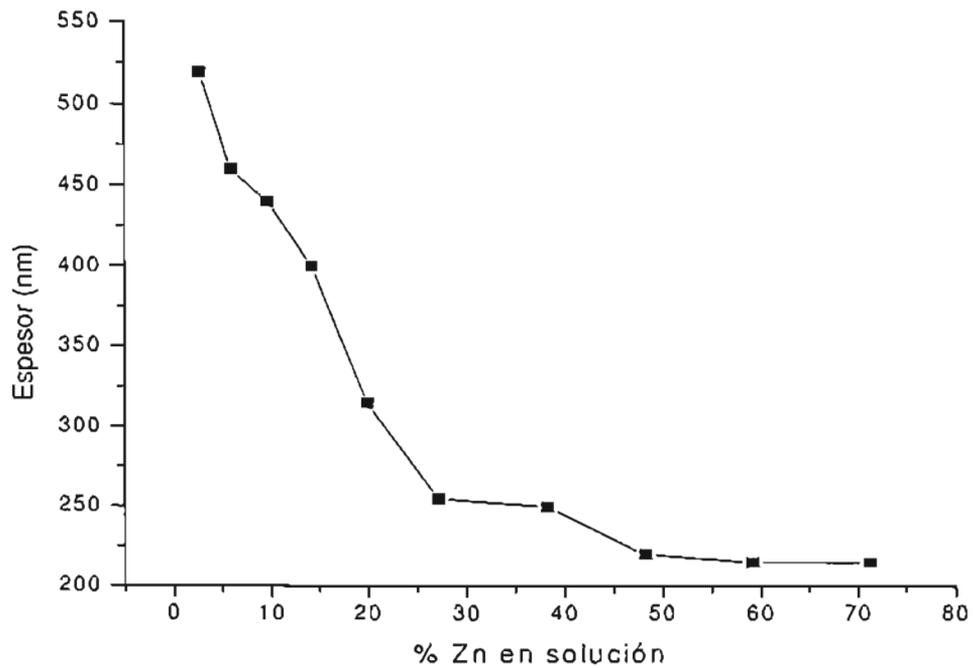


FIGURA 14. Efectos en el espesor de las películas delgadas ZnO-SnO₂ con respecto al contenido de zinc en la solución de partida. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de zinc en solución, el espesor de la película tiende a disminuir.

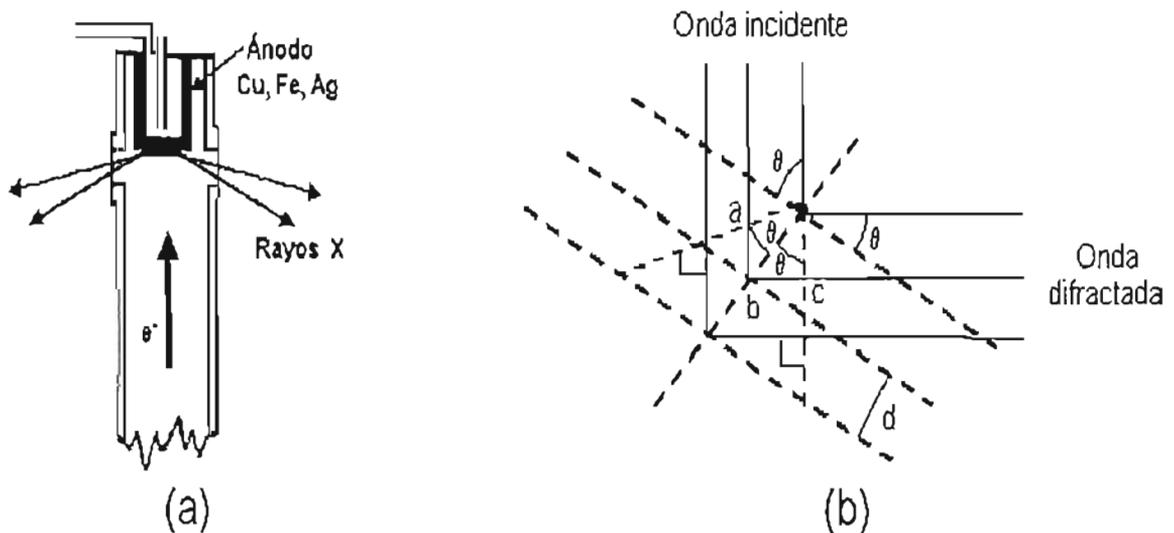


FIGURA 15 Difracción de rayos X. (a) Generación de los rayos X. (b) Interacción con un sólido cristalino.

Para materiales policristalinos Scherrer dedujo una fórmula para estimar el tamaño de un cristal (g) cuando éste es muy pequeño, B es la medición del ancho del pico de difracción a la mitad de su altura [29].

$$g = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (24)$$

Para realizar estas mediciones, se utilizó un difractómetro de rayos X marca Brucker, modelo AXS D8 Advance, usando una radiación de $\text{CuK}\alpha$ de 1.54059 Å, operando en la geometría Bragg – Brentano en la configuración θ - θ , el ángulo de barrido 2θ fue variado de 10-70° en pasos de 0.1 con un error de 0.02 en la intensidad del pico.

2.4.2. Discusión

En la figura 16, se muestran los patrones de difracción de todas nuestras películas. Se encontraron picos de difracción cuando el porcentaje de Zinc en solución llega hasta 27. El ensanchamiento de los picos de difracción indica que las películas son policristalinas [29]. Al utilizar soluciones con cantidades de zinc mayores que 27%, no se observan picos de difracción debido a que las películas formadas no presentan un ordenamiento cristalino; es decir, su estructura es amorfa.

Los picos que presentan los patrones de difracción de RX indican las fases cristalinas que se encuentran en las películas sintetizadas. Se sabe que éstos siempre presentan la forma de una función lorentziana o una suma de distintas funciones de este tipo. Ver figura 17(a). Cuando los picos de distintas fases cristalinas no se pueden identificar porque se localizan en puntos muy cercanos, se utiliza un análisis de composición de los picos de difracción. En la figura 17 (b), se muestra el análisis de composición de un pico de difracción de RX en las funciones lorentzianas correspondientes; éste se encuentra formado por dos funciones distintas, con sus puntos máximos en diferentes valores de 2θ . Un pico de difracción de RX que al ser descompuesto en distintas curvas lorentzianas que lo forman, presentan sus máximos en el mismo punto, indica que tal pico está formado por una sola lorentziana, por lo tanto es un pico único, formado por una sola fase.. Ver figura 17 (c).

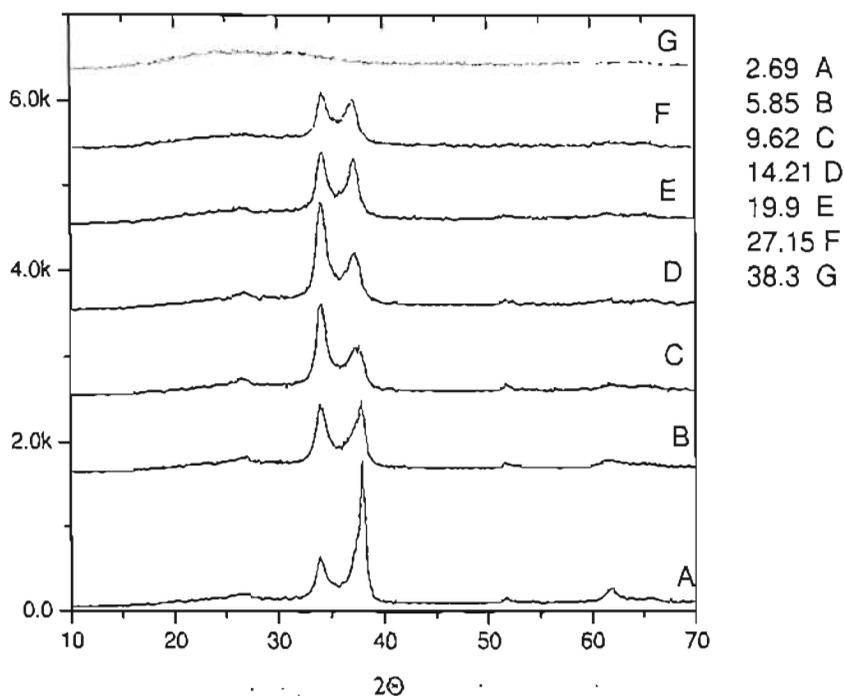


FIGURA 16. Patrones de difracción de rayos X de las películas sintetizadas a distintas concentraciones de zinc en la solución de partida (de 2.7% a 38%). Se observan picos de difracción entre los 30 y 40 grados para las películas policristalinas. Para la muestra con más bajo contenido de zinc, se observan picos de difracción a 52 y 63 grados correspondientes a la estructura de SnO₂.

Como se explicó anteriormente, en la gráfica 17 (b), se muestra un ejemplo de cómo se realizó la fragmentación de cada pico del patrón de difracción. Con este análisis, se calcula la primera derivada de cada curva cuyo valor de 2θ pertenece a los valores de las distintas fases cristalinas. Estos resultados se comparan con los valores de 2θ reportados en la literatura [30] para las fases cristalinas de ZnO, SnO₂, ZnSnO₃ y Zn₂SnO₄; con los cuales se determinaron las mezclas de las fases cristalinas que se encuentran formando nuestras películas. En la figura 18, se presentan los valores de las distancias interplanares de las fases cristalinas mencionadas anteriormente. Se observa en esta figura que las distancias interplanares de las fases cristalinas de ZnO, SnO₂ y ZnSnO₃ tienen valores muy cercanos entre sí, por lo que es muy complicado asignar la fase cristalina correspondiente a cada pico de la figura 16.

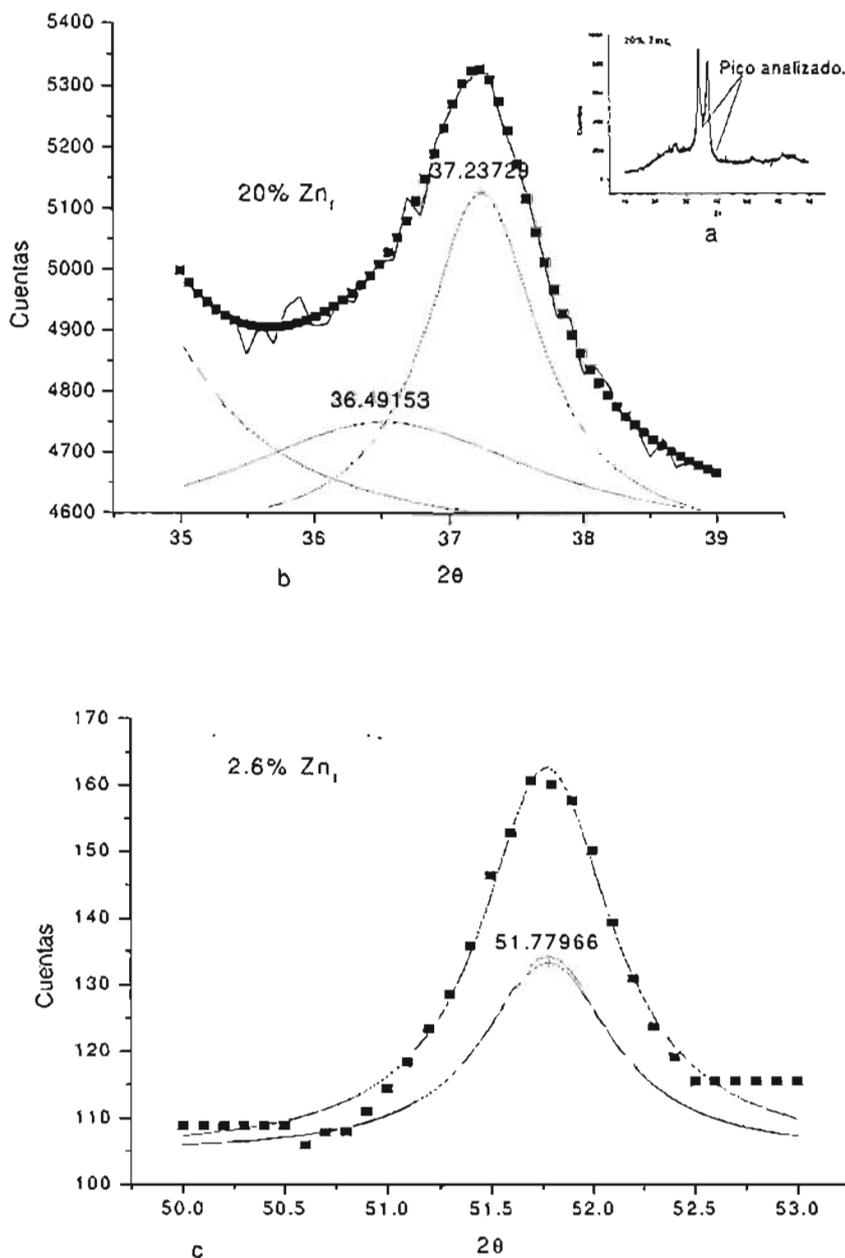


FIGURA 17. Análisis de composición del patrón de difracción de rayos X de la muestra con 20% de Zn en película. La gráfica (a) muestra el patrón de difracción completo en donde se indica el pico analizado. En el análisis del pico de la gráfica (b), se observan dos curvas componentes con máximos en distintos valores de 2θ . La gráfica (c) muestra el análisis de un pico compuesto por una sola curva lorentziana, se observa que las dos curvas que lo componen tienen el mismo punto máximo.

Por esta razón se empleó el análisis de composición descrito anteriormente, para cada uno de los picos de difracción encontrados alrededor de 2.55 y 2.70 Å que corresponden a

valores de 2θ entre 30 y 40° ; de esta manera se puede asignar de forma más precisa la fase cristalina correspondiente a cada pico presente en nuestras películas [31].

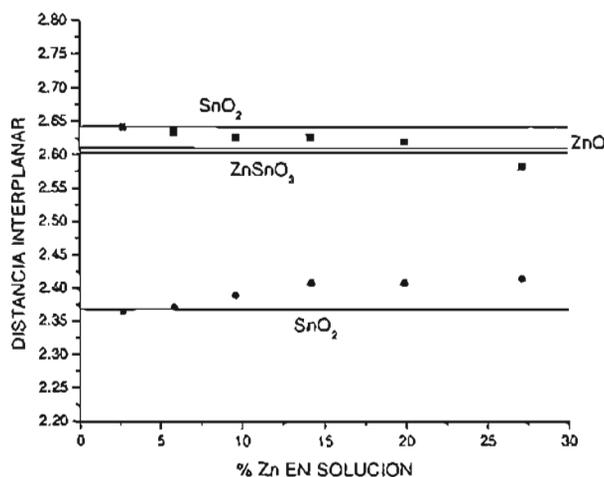


FIGURA 18. Distancia entre planos atómicos en la película con respecto al contenido de zinc en solución. Se observa que a medida que aumenta el contenido de zinc en solución, la probabilidad de que exista un plano de la fase ternaria $ZnSnO_3$ aumenta, hasta formarse en aproximadamente 27 % de zinc en solución. A mayores concentraciones de zinc, las películas son amorfas.

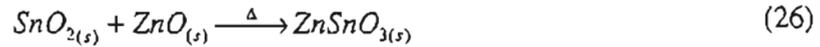
2.4.3. Análisis de composición de los picos de difracción de rayos X.

En la tabla 4 se presenta el análisis de composición de cada uno de los picos de los patrones de difracción de rayos X para las películas policristalinas presentados en la figura 16. Se observa que todos los picos están formados por diferentes curvas lorentzianas, cada una de las cuales presenta sus máximos en diferentes valores de 2θ y que corresponden a distintas fases cristalinas, a las cuales, se asignan sus pertenecientes planos de difracción. En la tabla 5 se presenta un resumen de los valores obtenidos a partir de los análisis presentados en la tabla 4; los valores de distancias interplanares se obtuvieron a partir de la fórmula de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (25)$$

Como se observa en la tabla 5, todas las películas policristalinas presentan una mezcla de fases tales como SnO_2 , ZnO y $ZnSnO_3$. También en esta tabla se puede ver por medio de las distancias interplanares, que las películas sintetizadas con contenido de Zn de 6, 10, 14 y 20 % en la solución de partida, están compuestas por los óxidos binarios SnO_2 y ZnO , con

orientación preferencial en los planos (101) y (200) para el SnO₂: (101) y (002) para el ZnO. Para la solución con 3% de contenido de zinc, hubo una situación peculiar, ya que por contener esta la de menor cantidad de zinc, se encontró que es muy notoria la aparición de la fase ternaria ZnSnO₃ lo cual se puede explicar cuando debido a la formación de óxido de zinc sobre la superficie ocurra una mezcla posterior con el óxido de estaño llevándose a cabo la siguiente reacción química:



Cuando el contenido de zinc es 27% en solución, entonces ya es muy evidente la existencia de la fase tipo perovskita (ZnSnO₃) ya que se encontraron dos planos de difracción correspondientes a esta fase. Esto se debe a la existencia suficiente de zinc el cual se oxida en el seno de la pirolisis y se mezcla con el óxido de estaño, cuya fase ya no aparece en los picos de difracción de RX a esta o a mayores concentraciones de zinc en solución [10].

2.5. Propiedades eléctricas

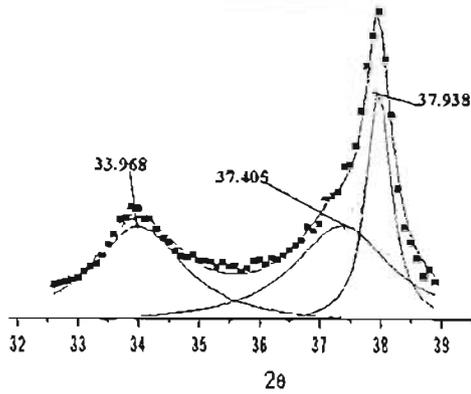
El modelo de Drude consideró a los electrones como un gas ideal en un sistema cerrado que colisiona entre sí y con los iones que forman el sólido; después de una colisión, existe un tiempo de relajación τ en cual el electrón cambia su dirección manteniendo constante su velocidad con una probabilidad de $1/\tau$. Mediante este modelo, se obtiene la siguiente fórmula para la resistividad eléctrica:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{ne^2\tau} = \frac{1}{ne\mu} \quad (27)$$

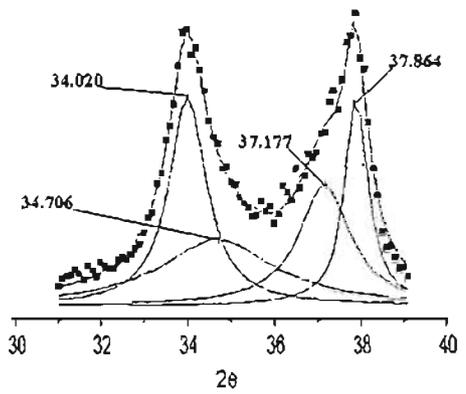
en cgs las unidades son, Ohm-cm.

Este parámetro es útil en la caracterización de nuestras películas, ya que mientras menor sea el valor de ρ , son más útiles o pueden tener mayor aplicación, pues la conductividad le da características especiales, por ejemplo, se ha reportado que las fases intermedias de estannato de zinc, muestran diferentes valores de resistividad, para las cuales, el tipo espinela (Zn₂SnO₄) presenta mayores valores de este parámetro que los que presenta la fase tipo perovskita (ZnSnO₃) [24]. En esta sección se describirán, los métodos que son usados para medir la resistividad eléctrica de nuestras películas delgadas.

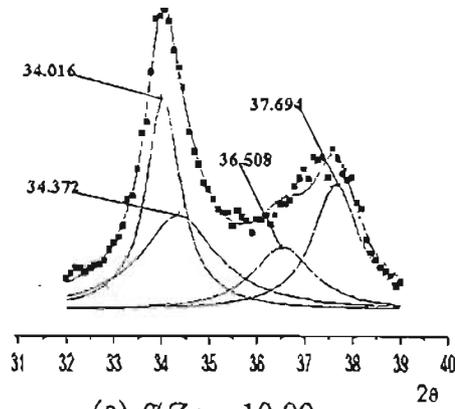
TABLA 4. Análisis de cada uno de los picos del patrón de difracción de las películas policristalinas.



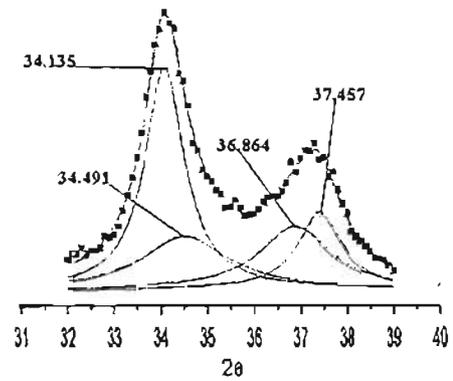
(a) %Zn = 3.00



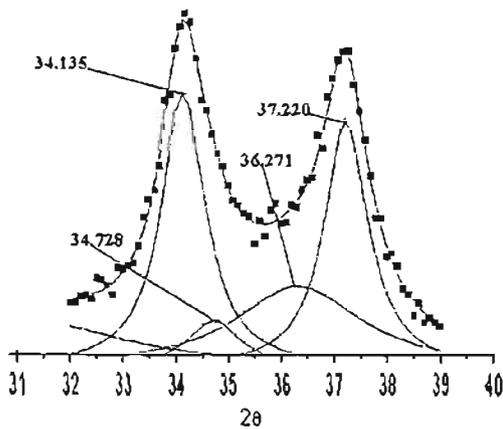
(b) %Zn = 6.00



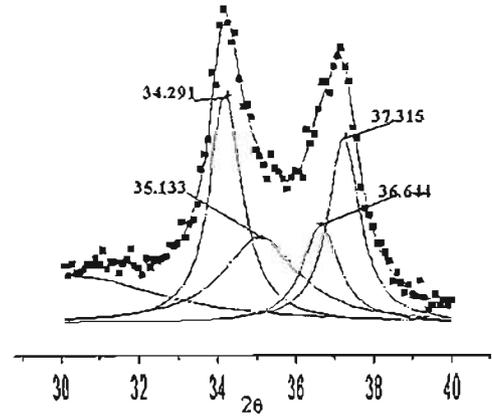
(c) %Zn = 10.00



(d) %Zn = 14.00



(e) %Zn = 20



(f) %Zn = 27.00

Tabla 5. Asignación de estructuras cristalinas para cada pico de difracción de RX

Cantidad de Zn	Distancia Interplanar (Å)	Fase Correspondiente	Plano de difracción (h k l)
3%	2.6377	ZnSnO ₃	NR*
	2.4026	SnO ₂	200
	2.3702	SnO ₂	200
6%	2.6332	SnO ₂	101
	2.5827	ZnO	002
	2.4169	SnO ₂	200
10%	2.6339	SnO ₂	101
	2.6071	ZnO	002
	2.4597	ZnO	101
	2.3848	SnO ₂	200
14%	2.6249	SnO ₂	101
	2.5983	ZnO	002
	2.4365	ZnO	101
	2.3995	SnO ₂	200
20%	2.6249	SnO ₂	101
	2.5817	ZnO	002
	2.4748	ZnO	101
	2.4138	SnO ₂	200
27%	2.6130	ZnSnO ₃	NR
	2.5525	ZnSnO ₃	NR
	2.4507	ZnO	101
	2.4082	SnO ₂	200

*NR indica No reportado.

2.5.1. Técnica de Van der Pauw

Esta técnica, se asemeja a la técnica de cuatro puntas [32], sólo que se toman en cuenta las siguientes condiciones: la muestra debe ser de espesor uniforme; debe tener una superficie plana, libre de orificios en su estructura; los contactos deben ser pequeños y estar en el borde de la muestra; además, que deben estar en puntos localizados simétricamente. Para calcular la resistividad empleando esta técnica, se considera una muestra de forma arbitraria, como se ve en la figura 19, con los contactos 1, 2, 3 y 4, en la periferia del objeto a medir. Para estas mediciones, la muestra debe satisfacer los puntos mencionados.

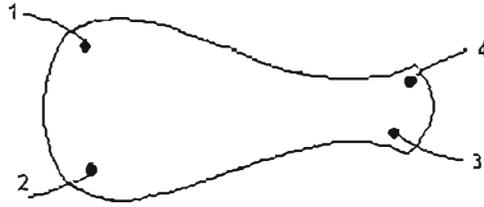


FIGURA 19. Muestra de forma arbitraria con cuatro contactos. Los 4 puntos deben localizarse simétricamente en la muestra junto a los bordes y no estar muy separados.

Por la ley de Ohm, la resistencia R_{12} está definida como:

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (28)$$

donde la corriente I_{12} medida en la muestra por medio del contacto 1 hacia el contacto número 2. El parámetro V_{34} es la diferencia de voltaje medido entre los contactos 3 y 4. Análogamente, la resistencia $R_{23,41}$ está definida como el voltaje entre los contactos 4 y 1 divididos por la corriente que fluye entre los contactos 2 y 3. Entonces, la resistividad de la muestra se obtiene por medio de la fórmula:

$$\rho = \frac{\pi l}{\ln 2} \frac{(R_{12,34} + R_{23,41})}{2} F \quad (29)$$

donde F el factor de forma está en función de $R_r = R_{12,34} / R_{23,41}$ y de la relación:

$$\frac{R_r - 1}{R_r + 1} = \cosh^{-1} \left(-\frac{e^F + 2}{2} \right) \quad (30)$$

Para nuestras muestras que tienen forma cuadrada, los puntos de medida se encuentran simétricamente ubicados, en la mayoría de los casos F es cercano a la unidad, esto es, si $R_{12,34} = R_{23,41}$ entonces la ecuación 30 tiene la siguiente forma:

$$\rho = \frac{\pi l}{\ln 2} \left(\frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} \right) \quad (31)$$

Entonces podemos decir que $R_{12,34} + R_{23,41} = 2R_{12,34}$ lo que provoca que 17 sea ahora

$$\rho = \frac{\pi l}{\ln 2} (R_{1,2,3,4}) = \kappa R_{1,2,3,4} \quad (32)$$

2.5.2. *Discusión*

Se realizaron las medidas de la resistividad de cada una de las películas sintetizadas por medio de la técnica Van der Pauw utilizando el aparato marca MMR Technologies modelo H – 50, acoplado a una computadora como transductor. Se cortó una fracción del vidrio recubierto con película con un tamaño aproximado de 1cm^2 en el cual la posición de las puntas de medición es simétrica.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 20, en donde se puede analizar que la cantidad de zinc utilizada en la solución de partida influye en las propiedades eléctricas conforme aumenta su concentración. La figura 20 (a) muestra la resistividad de las películas en términos generales. La resistividad es del orden de 10^{-1} ohm-cm para el mayor contenido de zinc en solución (27%) y cuya composición cristalina es de tipo perovskita en sistema binario – ternario; ésta película presenta el menor valor de resistividad para películas policristalinas, lo que es indicativo de que a mayor contenido de zinc en solución y en la película, la conductividad aumenta.

En general, la mejor conductividad se obtuvo para películas amorfas; en particular para las películas sintetizadas a partir de concentraciones entre 35 y 45 % de zinc en solución que presentan valores de $\rho \sim 10^{-2}$, aumentando ρ a partir del 55% de zinc en solución. Esto indica que la concentración óptima de depósito de zinc en solución se encuentra entre 35 y 55%, para los parámetros utilizados en nuestro trabajo (T_s , Distancia, flujo, etc).

Se sabe de la literatura que en películas policristalinas las regiones entre granos contienen muchas imperfecciones, lo que da como resultado la formación de trampas para los acarreadores, por lo que un gran número de acarreadores puede ser atrapados en éstas, mostrando simultáneamente una baja densidad de acarreadores y de movilidad electrónica, lo que se traduce en una mayor resistividad [33].

Para las películas amorfas existe una máxima concentración de acarreadores de carga así como de su movilidad, esto sugiere que la dispersión de carga debido a los átomos de impureza y a las barreras que proporcionan las fronteras de grano, juegan un papel poco

importante debido a que el mecanismo de conducción en estas películas se encuentra dominado principalmente por la dispersión con el desorden del sólido, aumentando la conductividad [10].

En la figura 20 (b), se presentan los valores de resistencia por cuadro (R_c) donde se observan características similares a la gráfica 20 (a), porque esta se relaciona con ρ de la siguiente forma:

$$R_c = \frac{\rho}{t} \quad (33)$$

Los resultados presentados en la fig. 20 (b), son prácticamente iguales o se pueden explicar de la misma forma que los anteriores. [33].

2.6. Propiedades ópticas

En este punto vamos a considerar que la interacción de los sólidos con la radiación electromagnética se divide en dos tipos: cuando se conserva la energía de la luz incidente (Transmisión, Reflexión, etc.) y cuando la energía del haz incidente se transforma. Esta última es cuando la energía del fotón se conserva y es transmitida al sólido, llevándose a cabo dos tipos de fenómenos; los no eléctricos, que es cuando se generan partículas sin carga (fotones, fonones y otros) y los fotoeléctricos en donde la energía es absorbida por el sólido generándose electrones libres, o pares electrón – hueco (e-h).

La radiación que llega a un semiconductor puede ser absorbida por electrones de la banda de valencia provocando que estos sean promovidos a la banda de conducción, a este tipo de absorción se le llama absorción fundamental (generación de pares e-h). Debido a la cercanía de niveles que forman una banda de energía, el espectro de adsorción no es una serie de líneas como en un espectro atómico, sino que presenta un pico cercano a la energía de la banda prohibida [8,9,32,33].

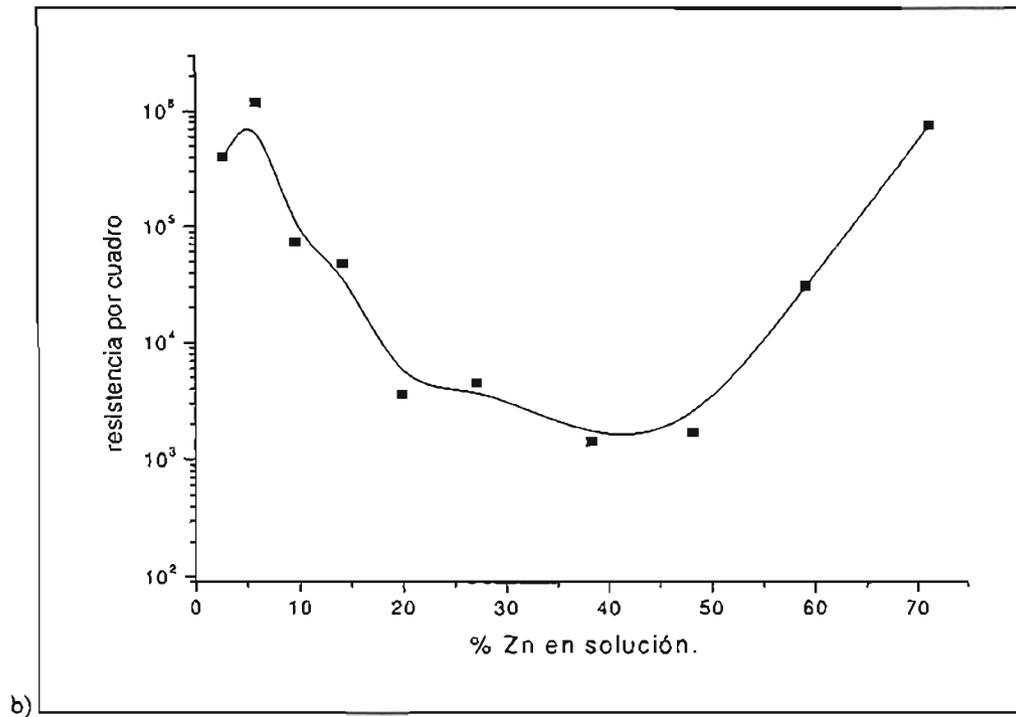
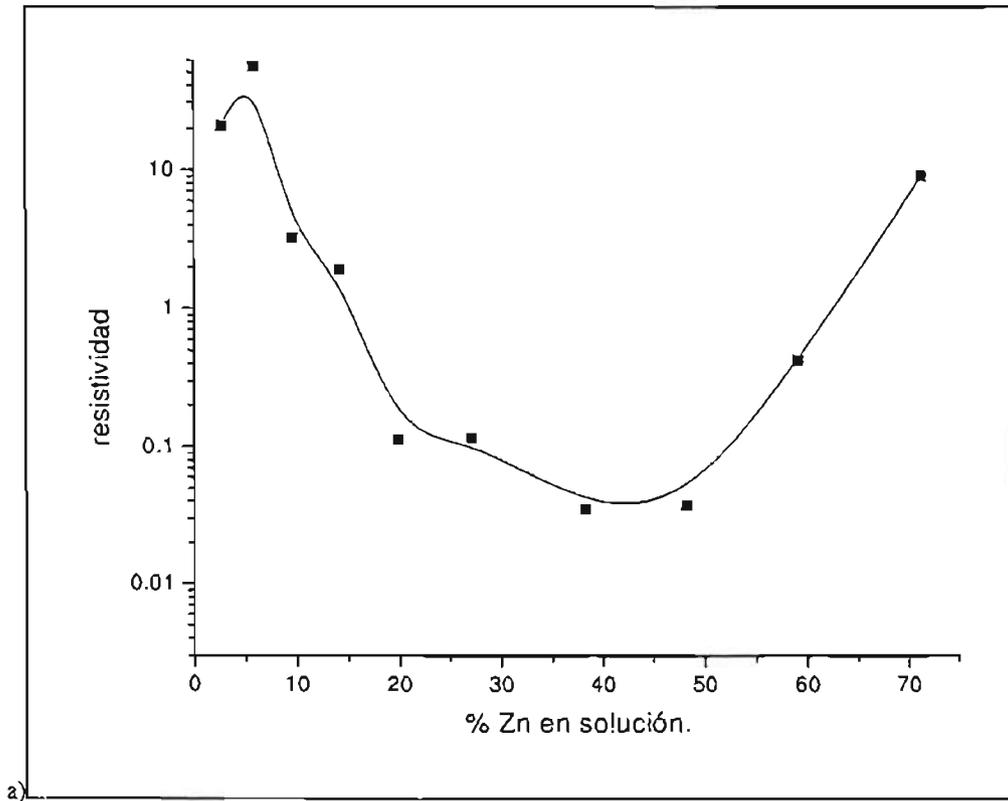


FIGURA 20. Gráficas de la relación de la resistividad (a) y de la resistencia por cuadro (b) con respecto al % de zinc en solución. Las mejores características se obtuvieron para las películas amorfas con 48 % de zinc en solución. Lo contrario sucede a más bajas y más altas concentraciones.

2.6.1. Espectroscopía de transmitancia

En la región del visible, el coeficiente de absorción α está influenciado por la propagación de la intensidad de la luz sobre la superficie rugosa de la película ya que ésta disminuye conforme va penetrando la onda. La medida de la transmitancia sirve para calcular el valor del coeficiente de absorción, para las películas delgadas la transmitancia se calcula por la siguiente fórmula [8]:

$$T = \frac{(1 - R^2) e^{-\alpha(\lambda)d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha(\lambda)d}} \quad (34)$$

Donde R es la fracción de luz reflejada, d el espesor de la película y $\alpha(\lambda)$ el coeficiente de absorción dependiente de la longitud de onda. A longitudes de onda cortas, cerca de la absorción fundamental, la pérdida de intensidad de la luz está dominada por la absorción, por lo cual se puede despreciar la contribución de R, y se utiliza la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{\ln \frac{1}{T}}{d} \quad (35)$$

$$\alpha = \alpha_0 (E - E_g)^m \quad (36)$$

la dependencia de α con la energía de la luz incidente está dada por la expresión (36) donde $E = h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el ancho de la banda prohibida y α_0 es una constante que no depende de E; m toma el valor de 2, que es característico para la transición permitida indirecta. Las transiciones indirectas tienen menor absorción que las directas ya que en ellas participan tres partículas, el electrón, el fotón y el fonón, o vibraciones de la red cristalina, cuya participación asegura la conservación del vector de onda κ . Se ha encontrado que para las transiciones directas $m = 1/2$ [8], por lo que la fórmula (36) se escribe como sigue:

$$\alpha = \alpha_0 (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

La dependencia de α^2 respecto $h\nu$ en un intervalo determinado de $h\nu$ es lineal, ver figura 21. Por el punto de intersección de la recta $\alpha^2(h\nu)$ con el eje $h\nu$ se puede hallar la anchura de la banda prohibida para las transiciones directas. Por la fórmula anterior puede verse que

para el caso de las transiciones de este tipo no debe existir absorción de fotones con energía menor que E_g [34].

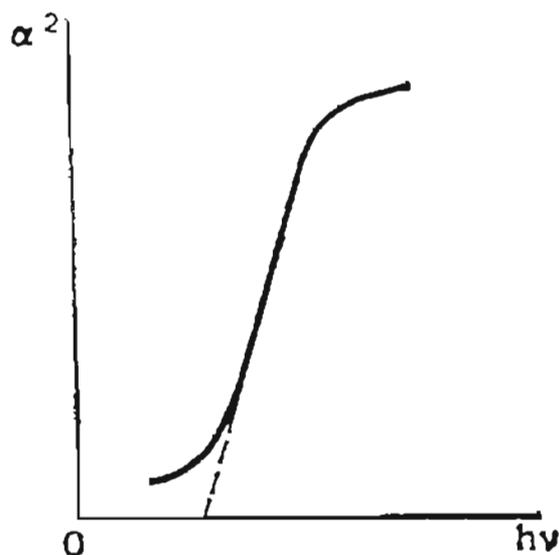


FIGURA 21. Dependencia del cuadrado del coeficiente de absorción respecto de la energía del fotón. La intersección de la recta punteada con el eje x muestra el valor de E_g . Ver ec. 37.

En la figura 22 se muestran los resultados obtenidos para E_g de todas nuestras películas, los cuales se han graficado cuando se varía la concentración de zinc en la solución de partida. El instrumento utilizado es un espectrómetro con el rango de UV-Visible que consiste de un par de lámparas de deuterio y tungsteno, las cuales generan un haz que es dirigido a través de unas lentes. La longitud de onda se selecciona por medio de un monocromador y el haz incide sobre la muestra. Enseguida, el haz que atraviesa la muestra pasa por un detector, la señal es amplificada y los datos son leídos en una computadora. La marca del espectrómetro utilizado fue el Agilent-8453 en el UV-Visible-cercano IR, con una precisión en la longitud de onda de 0.5 nm en la región de 190 nm - 110 nm.

2.6.1. Discusión

Una vez formadas las películas se determinó la transmitancia de las mismas y los resultados de todas las medidas se presentan en la figura 22 en donde se puede observar que los valores más altos de transmitancia se obtienen con películas policristalinas. En particular, las películas que presentan la fase cristalina perovskita ($ZnSnO_3$) tienen los valores más altos de transmitancia, lo cual significa que para nuestras películas estos valores dependen de la fase cristalina que esté presente en la película. Los menores valores

= 76 y 77% de T, se obtienen con películas amorfas preparadas con 48 y 56% de zinc en solución, para las cuales la energía del GAP de banda o banda prohibida es el de menor tamaño.

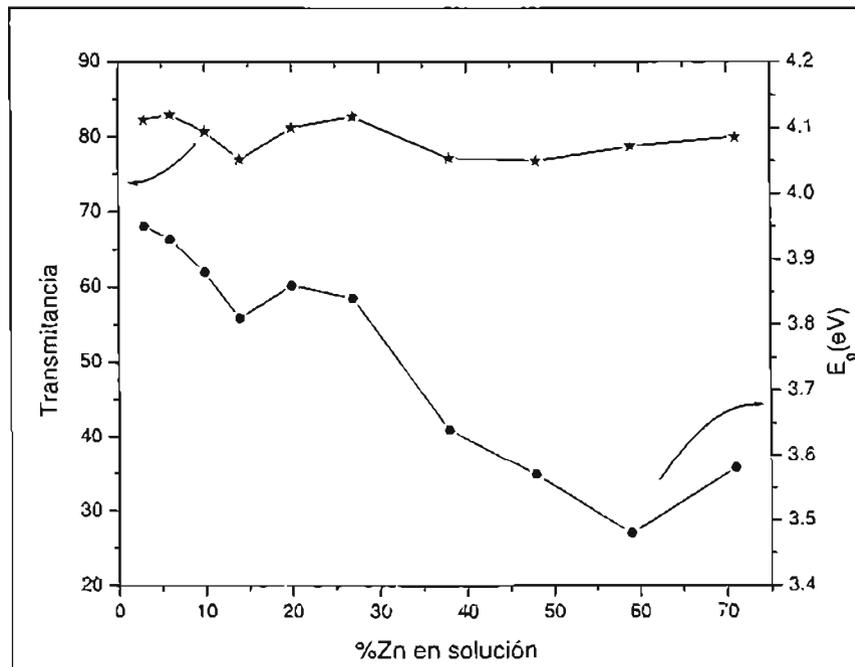


FIGURA 22. Gráfica de los valores de transmitancia (T) y de energía del gap de banda con respecto a la concentración de zinc en solución de partida. Se observa que los puntos más bajos en la gráfica E_g corresponden a concentraciones de 48 y 56% de zinc que son películas amorfas. Las películas cristalinas (hasta 30% zinc), muestran los valores más altos de transmitancia.

CAPITULO 3. CONCLUSIONES

Realmente la fabricación de POST es muy complicada porque intervienen distintos parámetros para la obtención de películas con propiedades características comparables con otros métodos de depósito mucho más costosos que el que empleamos en esta tesis. Se ha demostrado que aunque esto suceda, la técnica resulta mucho más económica y útil en el depósito de óxidos conductores transparentes. Además, de que se logró depositar películas de una manera mas controlada obteniéndose una mejor calidad en las mismas al comparar nuestros resultados con los de otros autores [22-26].

Para puntualizar las conclusiones puedo comenzar describiendo el trabajo escrito y presentado en esta tesis. Comencé describiendo lo que son las películas semiconductoras transparentes (POST) y sus distintas aplicaciones para ver su importancia científica y comercial; describí lo que es un semiconductor, como se caracterizan; proporcionando definiciones matemáticas a los conceptos utilizados, con el fin de introducir al lector con todos los parámetros concernientes al trabajo de síntesis y caracterización realizados.

Además, se describieron las características de las películas de SnO_2 , ZnO y por último de las películas formadas con ambas especies, el cual es el objetivo de nuestro trabajo. También determinamos las condiciones óptimas empleadas en la elaboración de nuestras películas, los cuales se determinaron después de varias determinaciones optoelectronicas, y la comparación de los resultados con los reportados en la literatura. En la tabla 6, se muestra una comparación con otros trabajos de las principales características optoelectronicas de las películas de ZnO-SnO_2 , es decir la estructura y la resistividad.

Los dos primeros trabajos mostrados en la tabla 6, fueron realizados por el metodo de espurreo por radiofrecuencia, que es una técnica económicamente más difícil de implementar en un laboratorio, comparada con la utilizada en este trabajo de tesis. Con lo cual podemos decir, que Minami y otros [22] obtiene películas más conductoras que las preparadas en este trabajo, con una diferencia de casi un orden de magnitud en los valores de resistividad y el doble de zinc en la película que el que nosotros utilizamos; sin embargo, la técnica utilizada por tales investigadores resulta ser 1000 veces más cara. Los resultados

de Enoki y otros [23] mostrados en la tabla 6, tienen valores muy similares a los nuestros. Concluimos entonces que nuestros depósitos fueron de mucho mejor calidad que los presentados por Enoki, y de mucho menor costo que los presentados por ambos trabajos.

Tabla 6. Comparación de resultados					
Composición %ZnO en la película	Temp. Substrato (°C)	Estructura Cristalina	Resistividad ρ (Ωcm)	Transmitancia	Referencia.
80	400	ZnO- Zn ₂ SnO ₄	0.276	80 %	H. Enoki ^[23]
68	200	Amorfa	0.174		
57	500	Zn ₂ SnO ₄	9.04X10 ⁻²		
60	Tratamiento térmico a 500 °C en vacío	Zn ₂ SnO ₄	1.69X10 ⁻²		
45	200	Zn ₂ SnO ₄	0.4	80 %	T. Minami ^[22]
27	250		4X10 ⁻³		
11	300		0.1		
58-70	450-480	Zn ₂ SnO ₄	~M Ω .cm	N R*	K. Stambolova ^[25]
4.3	480	SnO ₂ - ZnO	6	N R	M: M: Bagheri ^[26]
7.2			25	N R	
12.5			175	90 %	
15.6			9.9	85 %	
20.7			1.9	80 %	
28.2			25.2	N R	
2.2	450	SnO ₂ - ZnO	20.87	82.28 %	Este trabajo
8		SnO ₂ - ZnO	0.226	81.26 %	
10.7		ZnO- ZnSnO ₃	0.117	82.76 %	
15.1		Amorfa	3.56X10 ⁻²	77.27 %	
49.1		Amorfa	9.1	76.87 %	

*N R= No reportado.

Logré preparar películas de buena calidad optoelectrónica, con la formación de una fase cristalina ternaria (ZnSnO₃), la cual presenta una resistividad menor al formar parte de la película que las presentadas por un trabajo muy similar [26] en donde también se forma ésta fase. Los menores valores de resistividad los obtuvimos para las películas amorfas, que son comparables en magnitud con los resultados presentados por Enoki; superan mucho a los resultados de depósitos por RP como los de Mohagheghi, y se acercan en valores importantes que determinan la calidad de las películas a los resultados presentados por una

técnica mucho más cara y complicada, como lo es el espurreo por RF haciendo mención a los trabajos de T. Minami; esto muestra la relevancia para aplicaciones prácticas de nuestros resultados.

En el capítulo 2 mostré los resultados obtenidos después de realizados los depósitos a diferentes concentraciones de zinc en la solución de partida con los análisis opto electrónicos correspondientes.

Al realizarse el análisis de rayos X se obtuvieron las fases cristalinas de las películas y se determinó que las películas formadas con soluciones con concentración menor al 30% de zinc en solución, presentan una estructura policristalina. Las películas restantes son amorfas. Los patrones de difracción de rayos X se analizaron por métodos convencionales, mejorándose los resultados con un análisis por **deconvolución**, que es una técnica que trata del análisis de las curvas lorentzianas que componen cada pico, con lo cual, se obtiene un valor de 2θ que muestra la distancia interplanar que corresponde a distintas fases cristalinas y por lo tanto planos de difracción u orientación preferencial. Esta orientación preferencial nos indica la formación del sistema binario $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ en la mayoría de las películas. Cuando se utilizó la solución con 27% de zinc, se observó la fase perovskita ZnSnO_3 la cual se explica que puede formarse por el alto contenido de zinc en la solución. Las películas restantes no mostraron ninguna fase cristalina.

Con respecto a las propiedades eléctricas, se observó que los valores mínimos de resistividad y resistencia por cuadro se obtienen con películas con contenido de zinc en la solución de entre 30 y 50% con valores de hasta $\rho=10^{-2} \Omega\text{cm}$, que son menores a los presentados por estudios recientes por la misma técnica [26].

La medida de la transmitancia se realizó para obtener la amplitud de la banda prohibida (E_g), en donde se obtuvieron buenos valores de transmitancia en su mayoría por encima del 70%, y se determinó por los respectivos cálculos el valor en eV de la amplitud de la banda prohibida, cuyos resultados muestran que la amplitud de este es más pequeña en las películas amorfas.

3.1 Recomendaciones para trabajos futuros.

Para la preparación de las películas a partir del método utilizado es primordial tomar en cuenta el diseño del equipo de depósito, que incluye una boquilla diseñada para el rocío, la distancia de la boquilla al sustrato, la parrilla de calentamiento y la solución. Para la boquilla de rocío existen distintos tipos de diseños, los cuales pueden utilizarse boquillas metálicas, lo que nos daría un rocío más homogéneo. En éste trabajo se utilizaron boquillas de vidrio diseñadas por el personal que trabaja en el laboratorio.

La distancia boquilla – sustrato debe tener cuando menos 15 cm de separación, para que el disolvente pueda ser evaporado durante el trayecto y no depositarse como una gota grande. El calentamiento de la parrilla debe ser lo más homogéneo posible para que la formación de la película lo sea de la misma forma sobre el sustrato. La temperatura ideal de depósito para nuestro sistema fue de $480^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, que es la temperatura reportada en su mayoría por otros autores. Sin embargo ésta varía dependiendo de las características del material a depositar, por lo tanto, para obtener la temperatura ideal, se tienen que llevar a cabo varias pruebas de depósito a diferentes temperaturas comenzando por calentar la parrilla a la mayor temperatura utilizada en la literatura. Es muy importante mantener la temperatura de depósito a un valor constante, ya que al llevar a cabo el rocío de la solución, el sustrato baja de temperatura y entonces no se deposita el óxido correspondiente o no es tan homogénea su composición. Para evitar este problema, utilizamos pulsos de calentamiento simultáneos al depósito, esto es, al bajar 15° la T del sustrato, se detenía el rocío aproximadamente 20 s, tiempo en el que se volvía a obtener la T ideal.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C.G. Granqvist and A. Hultåker. *Transparent and conducting ITO films: new developments and applications*, Thin Solid Films, 411 (2002) 1-5.
- [2] Tadatsugu Minami. *New n-Type Transparent Conducting Oxides*. Mrs Bulletin. Agosto-2000, 38-44.
- [3] Ginley S.D, Bright Clark. *Transparent Conducting Oxides*. Mrs Bulletin. Agosto-2000, 15-18.
- [4] Tucic A., Marinkovic Z.V., Manic L. *Pyrosol preparation and structural characterization of SnO₂ thin films*. J. of Materials Processing Tech.143-144 (2003) 41-45.
- [5] Moon W.J., Yu J.H., Choi G.M. *Selective CO gas detection of SnO₂-Zn₂SnO₄ composite gas sensor*. Sensor and Actuators B. 80 (2001) 21-27.
- [6] Rose R.M., Shepard L.A., Wilff J. *Introducción a la ciencia de materiales*. Vol. IV. *Propiedades Electrónicas*. Ed. Limusa – Wiley. México, D.F.
- [7] Smart L., Moore E, *Solid State Chemistry: An introduction*; Londres : Chapman and Hall, 1992.
- [8] P. V. Pávlov; A. F. Jojlov; *Física del estado sólido*, Moscu: Ed. MIR Moscú, 1987, pp. 235-294, 341-354.
- [9] Chopra K.L, Major S, Pandya D.K. *Transparent Conductors*. Thin Solid Films. 102(1983), 1-46.
- [10] Martinez A.I., García B.A., Acosta D.; *Properties of Transpartent Zinc-Tin Oxide Conducting Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis*; AIP Conference Proceedings; en prensa.
- [11] Patil, S. P. Versatility of chemical spray pyrolysis. Materials Chemistry and Physics, **59**, 185-198 (1999).
- [12] N. Venugopal, K. Subraramaich, V. Sundara Raja. *Atmospheric corrosion and precipitation runoff from zinc and zinc alloy surfaces*. Bull. Electrochem. 5 (1989)886.
- [13] Seok-Kyun Song. *Characteristics of SnOx films deposited by reactive-ion-assisted deposition*. Phys. Rev. B 60 (1995) 11137.

- [14] G. C. Morris, A.E. McElnea, *Fluorine doped tin oxide films from spray pyrolysis of stannous fluoride solution*. Appl. Surf. Sci. 92(1996) 167.
- [15] D.R: Acosta, F:P: Zironi, F. Montoya, W. Estrada, *About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 288(1996)1.
- [16] Krunk M, Mellikov Enn. *Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method*. Thin Solid Films, **270**, 33-36 (1995).
- [17] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, O. Solorza, D.R. Acosta. *Characteristics of ZnO:F thin films obtained by chemical spray. Effect of the molarity and the doping concentration*. Thin Solid Films. 394.(2001)242-249.
- [18] T.Y. Ma. S. H. Kim, H.Y. Moon, G.C. Park, Y.J. Kim, K.W. Kim, *Substrate Temperature Dependence of ZnO Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis*, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 6208.
- [19] C.H. Lee, L.Y. Lin, *Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films*. Appl. Surf. Sci.92(1996)163.
- [20] A. Guillén-Santiago, M. de la L. Olvera, A. Maldonado, A. Reyes, R. Asomoza. *Chemically Sprayed Fluorine-Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited from Zn(C₅H₇O₂)₂: Effect of the Molarity and Substrate Temperature on the Physical Properties*. Physica status solidi (a) 191(2002)499.
- [21] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E.P. Zironi, J. Rickards. *Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis*. Thin Solid Films. 333(1998)196-202.
- [22] T. Minami, S. Takata, H. Sato, H. Sonohara. *Properties of transparent zinc-stannate conducting films prepared by radio frequency magnetron sputtering*. J. Vac., Sci. Technol. A. **13**, 3 (1995).
- [23] H. Enoki, T. Nakayama, J. Echigoya. *The Electrical and Optical Properties of the ZnO-SnO₂ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*. Phys. Stat. Sol. (a) **129**, 181 (1992).

- [24] T. Minami, S. Takata, H. Sato, H. Sonohara. *Highly Transparent and Conductive Zinc-Stannate Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*. Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L-1693-L1696 (1994).
- [25] I. Stambolova, K Konstantinov, D. Kovacheva, P. Peshev, T. Donchev. *Spray Pyrolysis Preparation and Humidity Sensing Characteristics of Spinel Zinc Stannate Thin Films*. J. Solid State Chemistry **128**, 305-309 (1997).
- [26] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi. *Investigations on the physical properties of the SnO₂-ZnO transparent conducting binary-binary system deposited by spray pyrolysis technique*. Thin Solid Films **441**, 238-242 (2003).
- [27] M.J. Yacaman, J. Reyes, *Microscopía electrónica: una visión del microcosmos*, Fondo de Cultura Económica, México, 1995.
- [28] Roy G. Gordón. *Criteria for choosing Transparent Conductors*. MRS Bulletin (2000). 52-57.
- [29] Klug, H.P., Alexander L. E., "Crystallite-size determination from line broadening," in *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1954, pp. 491-538.
- [30] PCPDFWIN v. 1.30, 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Tablas Nos. 36-1451 (ZnO);
- [31] Klug, H.P., Alexander L. E., "Qualitative and Quantitative Analysis of Crystalline powders," in *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1954, pp. 390-438.
- [32] Haitjema H., *Spectrally selective tin oxide and indium oxide coatings*, Tesis de doctorado, Technische Univesieir Delft: Netherlands Technology.
- [33] Dunlap, W. C., *An Introduction to Semiconductors*, New York: Wiley, 1957, pp. 255-260.
- [34] Mardare D., M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu. *On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films*. Applied Surface Science **156** (2000) 200-206.