



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ALUMINIO COMO DOPANTE EN LAS
PROPIEDADES OPTO – ELECTRÓNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE
ZINC**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Julio Alejandro Arana Trenado

MÉXICO, D.F.

Junio

2014





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: Dra. María de Lourdes Chávez García

VOCAL: Dra. María del Pilar Constanza Ortega Bernal

SECRETARIO: Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez

1er. SUPLENTE: Dr. Héctor Domínguez Castro

2° SUPLENTE: Dra. Elizabeth Hernández Marín

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ

SUSTENTANTE:

JULIO ALEJANDRO ARANA TRENADO

Apoyo económico.

Expreso mis agradecimientos a CONACyT Proyectos 179632 y 153948, especialmente a este último por la beca que me brindaron para apoyar mis estudios. También a DGAPA-UNAM PAPIIT Proyectos IN100914 e IB101612 y a SENER-CONACyT Proyecto 151076 por el apoyo brindado a lo largo de este tiempo.

Apoyo técnico.

También quiero agradecer a la Maestra Adriana Tejeda Cruz por su ayuda en las medidas de difracción de rayos X y a los Doctores Omar Novelo Peralta y Guillermina González por su apoyo en las mediciones de microscopía electrónica de barrido. Al Sr. Caín González por su contribución en la parte de cómputo y al Ing. Jesús Camacho por su apoyo en el mantenimiento del laboratorio.

Resumen.

Las películas delgadas de ZnO impurificado son componentes importantes en la mayoría de las celdas solares de películas delgadas. Estas celdas solares de películas delgadas requieren unos cuantos micrómetros de espesor, bajo consumo de material, técnicas simples de producción y alta productividad por depósito en grandes áreas. Con esto se desea obtener la mayor eficiencia posible y a la vez el menor costo.

Las películas de ZnO impurificado sirven como frentes de contacto transparentes y conductivos, proveen propiedades ópticas adicionales como dispersión de la luz y subsecuentemente atrapando o mejorando la reflexión de la luz de nuevo en el contacto. Las películas de ZnO impurificado con óptica mejorada prometen más altas eficiencias de conversión de energía, mientras que el desarrollo de procesos tecnológicos provee una óptima calidad de película.

La técnica empleada en este trabajo de investigación para el depósito de películas delgadas de ZnO impurificado es la técnica de rocío pirolítico (Spray – Pyrolysis). Esta técnica resulta económica y viable para obtener este material con la calidad necesaria para aplicaciones como TCO.

En la primera parte del trabajo se estudió la reproducibilidad y homogeneidad de las películas delgadas de ZnO depositadas por rocío pirolítico a una concentración constante de aluminio. En la segunda parte el objetivo fue optimizar la cantidad de aluminio que es posible incorporar como impureza dopante en la estructura cristalina del ZnO , de forma tal que el aluminio favorezca la baja resistividad en la película pero sin modificar la estructura cristalina del mismo óxido y mantener así la transparencia del material, conservando a la vez la reproducibilidad y la homogeneidad de las películas.

Se presentan resultados de análisis químico para verificar la cantidad de Al incorporado en las películas y difracción de rayos X para verificar la estructura cristalina del ZnO . Esto se correlaciona con la resistividad y la transmitancia de las películas obtenidas.

Contenido.

1. Introducción.....	12
1.1. ¿Qué es un TCO?.....	12
1.2. ¿Qué materiales se utilizan para TCO?.....	12
1.3. Importancia tecnológica de un TCO.....	14
1.4. Importancia del ZnO como TCO.....	18
1.5. Rocío pirolítico.....	19
1.5.1. Crecimiento de ZnO sin dopar.....	19
1.5.2. Crecimiento de ZnO con indio, aluminio y galio como dopantes.....	21
1.5.3. Crecimiento de ZnO con aluminio como dopante.....	23
2. Objetivos del trabajo.....	29
2.1. Objetivo general.....	29
2.2. Objetivos particulares.....	29
3. Hipótesis.....	29
4. Metodología.....	30
4.1. Proceso de rocío pirolítico.....	31
4.1.1. Aspectos físicos.....	31
4.1.2. Configuración de rocío.....	31
4.1.3. Proceso de atomización.....	31
4.1.4 Aspectos químicos.....	32
4.2. Rasgos característicos del proceso de rocío pirolítico.....	33
4.2.1. Velocidad de crecimiento.....	33
4.2.2. Efectos del sustrato.....	33

4.2.3. Composición de la película.....	34
4.3. Propiedades estructurales.....	34
4.4. Propiedades ópticas y eléctricas.....	36
4.5. Condiciones experimentales.....	38
5. Técnicas de caracterización.....	40
5.1. Transmitancia ultravioleta – visible (UV – Vis).....	40
5.1.1 Determinación del espesor d.....	43
5.1.2. Instrumentación.....	43
5.1.3. Determinación del promedio de transmitancia y su incertidumbre.....	44
5.1.4. Modelo de Tauc y determinación de la energía de la brecha de banda.....	45
5.2. Difracción de rayos X (DRX).....	47
5.2.1. Distorsiones anisotrópicas del patrón de difracción de muestras policristalinas.....	49
5.2.1.1. Tamaño del cristalito.....	50
5.2.1.2. Tensiones residuales.....	51
5.3. Determinación de la resistividad.....	53
5.3.1. Técnica de cuatro puntas (Four – point probe).....	53
5.3.2. Tratamiento de datos usando la técnica de cuatro puntas.....	56
5.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	57
5.4.1. Partes del microscopio electrónico de barrido	57
5.4.1.1. Lentes de electrones que producen un pequeño punto.....	57
5.4.1.2. Controles de magnificación del sistema de deflexión	58
5.4.1.3. Detectores de electrones que recogen la señal.....	58
5.4.1.4. La cámara registra la imagen.....	59
5.4.2. Espectroscopía de energía dispersiva (Energy – dispersive spectrometry o EDS)..	59
5.4.3. Tratamiento de datos e información del espectro de EDS.....	60

5.5. Perfilometría.....	60
6. Resultados y análisis de resultados.....	62
6.1. Homogeneidad y reproducibilidad.....	62
6.1.1 Determinación del espesor de las películas.....	62
6.1.2. Caracterización por transmitancia UV – Vis.....	64
6.1.3. Caracterización por técnica de cuatro puntas.....	65
6.1.4. Determinación de la energía de la brecha de banda.....	67
6.2. Optimización del parámetro dopante (aluminio).....	69
6.2.1. Caracterización por MEB – EDS.....	69
6.2.2. Caracterización por DRX.....	70
6.2.3. Caracterización por transmitancia UV – Vis.....	73
6.2.4. Caracterización por técnica de cuatro puntas.....	74
6.2.5. Determinación de la energía de la brecha de banda.....	75
7. Conclusiones.....	77
8. Referencias.....	78

Índice de figuras

Figura 1. Gráfica de resistividad contra tiempo (décadas) de investigación. Comparación de tres TCOs [10].....	15
Figura 2. Difractograma de rayos X de películas delgadas de ZnO rociadas ($T_s=420^\circ\text{C}$ y $R=5\frac{\text{mL}}{\text{min}}$) [33].....	20
Figura 3. Espectro de transmisión óptica de películas de ZnO rociadas con diferentes espesores ($T_s=420^\circ\text{C}$ y $R=5\frac{\text{mL}}{\text{min}}$) [33].....	20
Figura 4. Efecto de los diferentes dopantes en la resistividad [34].....	22
Figura 5. Variación del coeficiente de absorción con la concentración de dopante [34]....	22
Figura 6. Variación de la figura de mérito con la concentración de dopante [34].....	23
Figura 7. Variación de la reflexión y transmisión con el tiempo de rocío (3 %at. Al) [35]...24	
Figura 8. Variación de la reflexión y transmisión con la relación dopante de aluminio (tiempo de rocío de 3600s) [35].....	24
Figura 9. Variación de la resistividad con la relación de dopaje para dos tiempos de rocío diferentes [35].....	25
Figura 10. Variación de la resistividad con el tiempo de rocío ($\frac{[\text{Al}]}{[\text{Zn}]}=3\%$) [35].....	26
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de ZnO depositadas con varias relaciones de dopaje ($\frac{[\text{Al}]}{[\text{Zn}]}$) de aluminio a tiempo de rocío de 3600s [35].....	27
Figura 12. Gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía de fotón de películas delgadas de ZnO:Al [39].....	28
Figura 13. Espectro de transmitancia de películas delgadas de ZnO:Al [39].....	28
Figura 14. Esquema de un equipo de rocío pirolítico.....	30
Figura 15. Modo básico de formación de gotitas en una boquilla típica de atomización de aire [47].....	32
Figura 16. Dependencia de la resistividad con la concentración de impureza (Sb, F) en películas TO [47].....	36

Figura 17. Espectro de reflexión y transmisión de películas delgadas de TO dopadas con antimonio como función de la concentración de Sb: (---) 0, (-) 0.7, (---) 1.4, (...) 3.0, (- - -) 10.0 mol% [47].	37
Figura 18. El espectro electromagnético [50].	40
Figura 19. Modelo de interferencia para determinar el espesor de la capa [51].	41
Figura 20. Espectro de transmisión simulado (curva llena) para una película de 1 μm de silicio amorfo en un sustrato de vidrio fino con transmisión T_s [52].	42
Figura 21. Esquema de un espectrofotómetro de haz doble.	44
Figura 22. Ejemplo del ajuste lineal realizado al espectro de transmitancia para la determinación de la transmitancia promedio y su incertidumbre.	45
Figura 23. Ejemplo de la gráfica obtenida y el correspondiente ajuste lineal realizado para la obtención de la energía de la brecha de banda.	47
Figura 24. Efecto de la diferencia de caminos en la fase relativa [55].	47
Figura 25. La ley de Bragg puede verse surgir fácilmente de una analogía óptica a los planos cristalográficos reflejando los rayos X [56].	49
Figura 26. El arreglo estructural de los sólidos [56].	50
Figura 27. Ancho de línea como función de la dimensión de partícula [56].	51
Figura 28. Valores d de tensión de expansión y contracción [56].	52
Figura 29. Arreglo de las dos puntas mostrando la resistencia de la punta R_p , la resistencia de contacto R_c , la resistencia a la difusión R_{sp} y la resistencia del semiconductor R_s [57].	53
Figura 30. Un sistema colineal de cuatro puntas [57].	54
Figura 31. Dibujo esquemático que muestra la columna de electrones, el sistema de deflexión y los detectores de electrones [58].	58
Figura 32. (a) Diagrama que muestra la emisión de los electrones secundarios y retrodispersados y el detector. (b) Diagrama que muestra el punto donde el haz de electrones impacta la muestra. Los tres principales parámetros del haz de electrones son: diámetro d_p , corriente i_p y convergencia α_p [58].	59
Figura 33. Espectro de EDS obtenido del MEB.	60
Figura 34. Gráficas de %T contra muestra de película delgada de ZnO depositada.	64
Figura 35. Gráficas de resistividad contra muestra de película delgada de ZnO depositada.	66

Figura 36. Graficas de brecha de banda contra muestra de película delgada de ZnO depositada.....	67
Figura 37. Representación del efecto Burstein - Moss.....	68
Figura 38. Gráfica de la concentración de Al (%at.) en la película con respecto a la concentración de Al (%at.) en la disolución.....	69
Figura 39. Imágenes SEM con aumento de 50,000X de las películas con a) 0, b) 0.12, c) 0.24, d) 0.36, e) 0.47, f) 0.58 y g) 0.69 % at. de aluminio en disolución, respectivamente.....	70
Figura 40. Patrón de DRX en función del %at. de aluminio presente en la película.....	71
Figura 41. Variación del ángulo de difracción de los planos (002) y (101) en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución.....	72
Figura 42. Variación del tamaño del cristal obtenido a partir del semiancho del pico (101) en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución.....	72
Figura 43. Gráfica de transmitancia promedio (%) en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución.....	74
Figura 44. Gráfica de resistividad promedio en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución	74
Figura 45. Gráfica de brecha de banda promedio en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución	75

Índice de tablas

Tabla 1. Materiales empleados como TCO y los dopantes utilizados usualmente para cada caso [11].	13
Tabla 2. Diferentes métodos de depósito a lo largo de la historia para TCO [13].	14
Tabla 3. Diferentes tipos de celdas y sus requerimientos [19].	17
Tabla 4. Variación del índice de refracción, espesor y energía de la brecha de banda de las capas ZnO contra las concentraciones de dopante y tiempos de rocío [35].	25
Tabla 5. Condiciones de depósito para la primera parte de los resultados.	38
Tabla 6. Condiciones de depósito del dopante para la segunda parte de los resultados.	39
Tabla 7. Comparación entre los espesores determinados mediante perfilometría y los espesores determinados mediante UV – Vis para la primera parte de los resultados.	63

1. Introducción.

En el área de los dispositivos optoelectrónicos las películas delgadas han tenido gran aceptación debido a su versatilidad, en especial los óxidos conductores transparentes (transparent conducting oxide o TCO), los cuales son materiales ópticamente transparentes y eléctricamente conductores [1].

1.1 ¿Qué es un TCO?

Estos materiales TCO son policristalinos o amorfos. Como características principales presentan una resistividad del orden de $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ o menor y un porcentaje de transmitancia mayor del 80% en la región visible del espectro electromagnético. Otras propiedades que presentan los TCO son una brecha de banda o “banda gap” de alrededor de 3 eV y el uso de semiconductores tipo n y tipo p. Las películas delgadas TCO utilizadas como electrodos transparentes han sido tipo n, aunque se han logrado obtener películas delgadas TCO tipo p por métodos de crecimiento como la erosión catódica [2].

1.2 ¿Qué materiales se utilizan para TCO?

La primera publicación de un TCO data del año 1907, donde se depositaron películas delgadas de cadmio en una cámara de descarga que podían ser oxidadas hasta convertirse en transparentes mientras se mantenía la conductividad eléctrica [3]. Los TCO por lo general son compuestos binarios: el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de indio (In_2O_3), el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de cadmio (CdO), donde el ZnO y el In_2O_3 han sido los más frecuentemente utilizados. La composición de éstos tiene la ventaja, que en el depósito de la película, su control es relativamente fácil. Todos estos óxidos se clasifican como semiconductores tipo n. Se pueden preparar películas delgadas utilizando los óxidos metálicos sin impurificar [4, 5], donde las concentraciones de electrones libres provienen de donadores nativos como vacantes de oxígeno y/o átomos metálicos intersticiales. Estas películas delgadas de óxidos sin dopar son inestables a temperaturas altas, por lo que no son útiles como electrodos transparentes [6]. Por lo general estas películas delgadas se impurifican intencionalmente con la finalidad de obtener transparencia alta y resistividad baja: $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (o ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$ (o AZO) y $\text{ZnO}:\text{Ga}$ (o GZO). Se han preparado compuestos ternarios como Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 , CdIn_2O_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , CdSb_2O_6 y $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [7, 8, 9], aunque su uso como electrodos transparentes no es amplio debido a la falta de un dopante efectivo. La búsqueda para obtener otros TCO adecuados para aplicaciones especializadas ha llevado en las últimas décadas a la obtención de materiales TCO conformados de óxidos multicomponentes tal como combinaciones de los compuestos TCO binarios y ternarios cuyas propiedades, ópticas, eléctricas, químicas y físicas, son controladas mediante variaciones en la composición química [10]. Actualmente, los óxidos impurificados para aplicaciones como electrodos transparentes de película delgada son SnO_2 , In_2O_3 , y ZnO , así como óxidos multicomponentes provenientes de combinaciones de estos compuestos binarios [11].

Material	Dopante o compuesto
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO–SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃
ZnO–In ₂ O ₃	Zn ₂ In ₂ O ₅ , Zn ₃ In ₂ O ₆
In ₂ O ₃ –SnO ₂	In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO–SnO ₂	Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₃
CdO–In ₂ O ₃	CdIn ₂ O ₄
MgIn ₂ O ₄	
GaInO ₃ , (Ga, In) ₂ O ₃	Sn, Ge
CdSb ₂ O ₆	Y
ZnO–In ₂ O ₃ –SnO ₂	Zn ₂ In ₂ O ₅ –In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO–In ₂ O ₃ –SnO ₂	CdIn ₂ O ₄ –Cd ₂ SnO ₄
ZnO–CdO–In ₂ O ₃ –SnO ₂	

Tabla 1. Materiales empleados como TCO y los dopantes utilizados usualmente para cada caso [11].

En el desarrollo de TCOs tipo p existe un interés considerable, ya que no solo daría paso a una generación nueva de contactos transparentes eléctricos, sino también se podrían combinar con materiales tipo n para formar óxidos electrónicos transparentes. Ejemplos de estos TCOs tipo p son el $CuAlO_2$ y el Cu_2SrO_2 , el primero es un material difícil de preparar aunque estable, mientras que, el segundo es procesado a temperaturas bajas como 200°C [12]. Estudios recientes muestran que en el ZnO pequeñas concentraciones de nitrógeno podrían ser incorporadas para formar semiconductores tipo p [11].

Existen muchas técnicas para fabricar TCOs. Éstas se dividen en dos categorías, los métodos físicos: la erosión catódica (magnetron sputtering); la evaporación (evaporation), y el depósito por láser pulsado (pulsed laser deposition). Y los métodos químicos: el depósito químico en fase vapor (chemical vapor deposition o CVD); el proceso sol – gel (sol – gel method); el depósito por baño químico (chemical bath deposition o CBD); la galvanoplastia (electroplating), y el rocío pirolítico (spray pirolisis) [13]. Históricamente, la primera técnica en emplearse comercialmente fue rocío pirolítico para películas de SnO_2 , en platos de vidrios calentados en procesos por lotes, hace más de medio siglo. El depósito químico en fase vapor ha sido utilizado ampliamente para la producción de vidrio recubierto con SnO_2 , impurificado con flúor ($SnO_2:F$), desde la década de 1980 [14]. La mayoría de las películas TCO son producidas de esta manera. El $In_2O_3:Sn$ se sintetizó primero mediante rocío pirolítico. Actualmente la erosión catódica se ha convertido en la técnica preferida para su elaboración.

Materiales y proceso		Referencia
Ag	Depósito por baño químico	Unknown Venetian
SnO ₂ :Sb	Rocío pirolítico	J.M. Mochel (Corning), 1947 ¹
SnO ₂ :Cl	Rocío pirolítico	H.A. McMaster (Libbey-Owens-Ford), 1947 ²
SnO ₂ :F	Rocío pirolítico	W.O. Lytle and A.E. Junge (PPG), 1951 ³
In ₂ O ₃ :Sn	Rocío pirolítico	J.M. Mochel (Corning), 1951 ⁴
In ₂ O ₃ :Sn	Erosión catódica	L. Holland and G. Siddall, 1955 ⁵
SnO ₂ :Sb	Depósito químico en fase vapor	H.F. Dates and J.K. Davis (Corning), 1967 ⁶
Cd ₂ SnO ₄	Erosión catódica	A.J. Nozik (American Cyanamid), 1974 ⁷
Cd ₂ SnO ₄	Rocío pirolítico	A.J. Nozik and G. Haacke (American Cyanamid), 1976 ⁸
SnO ₂ :F	Depósito químico en fase vapor	R.G. Gordon (Harvard), 1979 ⁹
TiN	Depósito químico en fase vapor	S.R. Kurtz and R.G. Gordon (Harvard), 1986 ¹⁰
ZnO:In	Rocío pirolítico	S. Major et al. (Ind. Inst. Tech.), 1984 ¹¹
ZnO:Al	Erosión catódica	T. Minami et al. (Kanazawa), 1984 ¹²
ZnO:In	Erosión catódica	S.N. Qiu et al. (McGill), 1987 ¹³
ZnO:B	Depósito químico en fase vapor	P.S. Vijayakumar et al. (Arco Solar), 1988 ¹⁴
ZnO:Ga	Erosión catódica	B.H. Choi et al. (KAIST), 1990 ¹⁵
ZnO:F	Depósito químico en fase vapor	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1991 ¹⁶
ZnO:Al	Depósito químico en fase vapor	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992 ¹⁷
ZnO:Ga	Depósito químico en fase vapor	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992 ¹⁸
ZnO:In	Depósito químico en fase vapor	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1993 ¹⁹
Zn ₂ SnO ₄	Erosión catódica	H. Enoki et al. (Tohoku), 1992 ²⁰
ZnSnO ₃	Erosión catódica	T. Minami et al. (Kanazawa), 1994 ²¹
Cd ₂ SnO ₄	Depósito por láser pulsado	J.M. McGraw et al. (Colorado School of Mines and NREL), 1995 ²²

Tabla 2. Diferentes métodos de depósito a lo largo de la historia para TCO [13].

1.3 Importancia tecnológica de un TCO.

Los TCO tienen aplicaciones a nivel industrial: en televisores de pantalla plana de alta definición (flat – screen high – definition televisions o HDTVs); pantallas más grandes y de alta resolución; ventanas electrocrómicas; películas delgadas fotovoltaicas (photovoltaics o PV), y dispositivos con pantallas inteligentes [15, 16, 17]. La importancia de los TCO para su aplicación en estas tecnologías se ha intensificado debido a la generación de nuevos materiales semiconductores tipo n y la síntesis de materiales semiconductores tipo p como el ZnO. Hoy en día el mercado de TCO está dominado por aplicaciones arquitectónicas, cuyo objetivo son las ventanas de eficiencia energética, y las pantallas planas (flat panel displays o FPDs). Aunque se habían obtenido y utilizado películas de CdO:In con resistividad hasta de 10⁻⁵Ω·cm en pantallas planas y celdas solares, ya no se emplea debido a la toxicidad del Cd. Otras aplicaciones de los TCOs son como electrodos transparentes: en dispositivos que con corriente eléctrica descongelan las ventanas en los vehículos y las mantienen libres de hielo; como disipantes de electricidad estática en ventanas de copadoras xerográficas; pantallas táctiles; circuitos invisibles de seguridad en ventanas, y antenas de radio transparentes en ventanas de automóviles. El SnO₂ es el TCO

más usado para módulos fotovoltaicos, pantallas táctiles y pantallas de plasma. En las FPDs se usa principalmente ITO y su función básica es de electrodo transparente, también funge como escudo electromagnético estático contra interferencia. El mercado para las FPDs en el 2000 se estimó de 15 billones de dólares y para el 2005 se esperaba que alcanzara los 27 billones de dólares [18]. El ZnO se ha investigado recientemente debido a su aplicación como fotovoltaico, su costo menor y fácil obtención, llegará a remplazar al ITO en aplicaciones de visualización. A medida que se incrementa el tamaño en los televisores de pantalla plana y se requieren gráficas más rápidas en las computadoras portátiles, se vuelve importante disminuir la resistividad a la vez que mantener la transparencia del TCO. Para esto se requiere una mejor comprensión entre las relaciones estructurales y electro ópticas. También hay que tener en cuenta las propiedades de compatibilidad del material en la superficie del TCO.

A lo largo de varias décadas se han obtenido películas de ITO con la menor resistividad de casi $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ por diferentes técnicas de depósito. En la figura 1 se aprecia que las resistividades mínimas obtenidas para el SnO_2 ($3 - 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) y el In_2O_3 ($1 - 2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) impurificados han permanecido casi sin grandes cambios en los últimos veinte años. En contraste, la resistividad obtenida en las películas de ZnO impurificadas está disminuyendo [10].

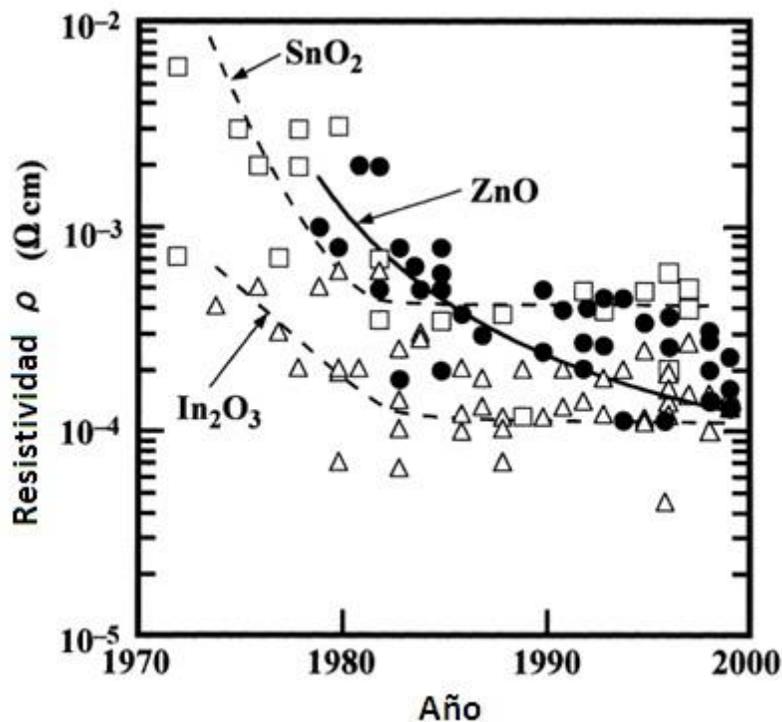


Figura 1. Gráfica de resistividad contra tiempo (décadas) de investigación. Comparación de tres TCOs [10].

Existe gran variedad de materiales enfocados a aplicaciones en celdas solares buscando que sean de bajo costo y de alta eficiencia. Estas tecnologías PV emplean TCOs como parte integral de la estructura básica del dispositivo. Su estructura está basada en materiales semiconductores de bajo costo, películas delgadas de semiconductores convencionales e híbridos orgánicos e inorgánicos. Muchos están adquiriendo viabilidad comercial rápidamente [10].

Las características necesarias para las nuevas tecnologías en PV se extienden más allá de las, tradicionales como la transparencia y la conductividad. Por ejemplo, se quiere utilizar las capas TCO como barreras de difusión, para controlar la función de trabajo de contactos, para proveer una interfaz con materiales orgánicos y otros materiales así como tener un TCO que funcione como trampa de luz. Los procesos a temperatura baja y la flexibilidad en los procesos son importantes para muchos dispositivos. Esta necesidad de rendimiento mejorado está unida al precio en aumento del indio que está llevando al renacimiento en cuanto a la investigación de nuevos TCOs para aplicaciones como PV. Los dispositivos PV requieren al menos un electrodo que brinde tanto acceso óptico como baja resistividad en conexión eléctrica. Los materiales que combinan la transparencia óptica en gran parte del espectro electromagnético con conductividad eléctrica razonable por lo general corresponden a tres categorías: metales puros delgados, polímeros orgánicos conjugados altamente dopados y semiconductores de óxido o nitruro dopados con amplia brecha de banda. Otras consideraciones para aplicaciones como PV son la función de trabajo, alineamiento de bandas, compatibilidad de materiales, procesamiento y costo [13].

El rendimiento óptico y eléctrico de los TCOs está relacionado con la estructura fundamental de la banda del material y, por lo tanto, su distribución periódica de potencial en el cristal. Ésta llevaría a sugerir que en los materiales amorfos, donde el orden a largo alcance en la estructura cristalina ha sido interrumpido, se producirían materiales con propiedades ópticas y eléctricas diferentes. Ésto no ocurre, en el caso del In_2O_3 tanto su forma amorfa como cristalina son usadas como materiales TCO. Los óxidos sin dopar con una brecha de banda fundamental de 3 eV o más son aislantes a temperatura ambiente. Para que estos materiales conduzcan la corriente eléctrica el óxido debe ser impurificado a degeneración¹ para incrementar la densidad de portadores libres lo suficiente como para mover el nivel de Fermi en la banda de conducción. La impurificación degenerante requiere una fuente de donadores de electrones en la forma de defectos puntuales (por lo general vacantes de oxígeno) o impurezas con una energía de ionización cercana a la energía de la banda de conducción. Ésto limita la selección de materiales que pueden usarse como TCO. En algunos óxidos, en particular aquellos con cationes d^{10} como In_2O_3 , ZnO , SnO_2 y CdO , los defectos puntuales estequiométricos nativos como vacantes de oxígeno son fácilmente ionizados y por tanto donan electrones a la banda de conducción. Cuando además se requiere dopar ($ZnO:Al$, $In_2O_3:Sn$ y $SnO_2:Sb$), los dopantes deben incorporarse en sitios específicos en el enrejado del cristal. Este alto nivel de impurezas ionizadas en la forma de

¹ En un semiconductor degenerado el nivel de dopaje es alto y el material comienza a actuar más como un metal. Generalmente estos materiales presentan un comportamiento intermedio entre un metal y un semiconductor.

cargas puntuales o átomos de impurezas lleva a disminuir la movilidad del portador (μ) y representa una solución al optimizar la resistividad del material [11].

Tipo de celda	TCO en uso actual	Características del TCO	Metas materiales
Heterounión con celda de capa delgada intrínseca (HIT)	$In_2O_3:Sn$ (ITO)	Liso, buenas propiedades interfaciales, conductividad alta, baja temperatura de depósito, retención de la luz.	$In_2O_3:Zn$ (IZO), materiales sin In, ZnO
Selenuro de cobre indio y galio (CIGS)	$ZnO/Al:ZnO$ intrínseco	Estabilidad interfacial a CdS , baja temperatura de depósito, resistencia a la difusión y cortocircuito, necesidad de hacer/mejorar la unión	Capa sencilla TCO para reemplazar dos capas y la capa de CdS
$CdTe$	SnO_2 Zn_2SnO_4/Cd_2SnO_4	Interfaz estable a $CdS/CdTe$ a temperatura, barrera de difusión	Dopaje de materiales $ZnSnO_x$, capa sencilla TCO
Celda polímero nano híbrida	ZnO, SnO_2, TiO_2	Nanoestructura con escala de longitud adecuada, función de trabajo compatible, interfaz con orgánico, nivel de dopaje adecuado para transporte de portador	Estructuras auto organizadas, estructuras de núcleo de concha, nuevos TCO no convencionales
Celda Grätzel	TiO_2	Nanoestructura con alta movilidad de electrones	Morfología TiO_2 mejorada y posible uso de materiales dopados, materiales nuevos sin TiO_2
Si amorfo	SnO_2 , ITO y ZnO ; muchas celdas utilizan dos TCOs	Estabilidad a la temperatura, estabilidad química, y textura apropiada para ambas capas TCO	Conductividad alta, textura, y contacto óhmico para ambas capas TCO

Tabla 3. Diferentes tipos de celdas y sus requerimientos [19].

Los dopantes extrínsecos en la forma de impurezas intencionalmente añadidas son tanto catiónicos (por ejemplo Sn^{4+} substituyendo en un sitio de valencia tres a un In en el $In_2O_3:Sn$), como aniónicos (F substituyendo en un sitio a un O en el SnO_2). Es importante señalar que los defectos puntuales de estequiometría nativa como las vacantes de oxígeno no se mueven a temperatura ambiente, y por lo tanto la conducción iónica no participa en la conductividad de los materiales TCO a temperatura ambiente [19]. Además todos los conductores transparentes son semiconductores impurificados, degenerados tipo n, ya sea con impurezas añadidas intencionalmente o defectos puntuales nativos creados de

condiciones de depósito no estequiométricas. Para que un TCO sea de interés en aplicaciones PV debe transmitir libremente a través de la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La longitud de onda corta (UV) corresponde a la brecha de banda fundamental del material, mientras que la longitud de onda larga (IR) corresponde al borde de la frecuencia de resonancia de plasma de los portadores libres. Estas importantes propiedades ópticas están directamente influenciadas por la densidad y movilidad de portadores. En general, para que un material sea transparente en el espectro visible debe tener una brecha de banda mayor a 3 eV para permitir la transmisión cerca de la longitud de onda UV (0.4 μm) y la absorción de resonancia de plasma de sus portadores libres debe estar en el infrarrojo cercano (1.5 μm) o mayores longitudes de onda. Con el incremento de la densidad de portadores decrece la resistividad pero tiene el inconveniente de cambiar el límite de absorción del IR hacía el visible, estrechando así la ventana de transmisión. Este cambio en el IR al final del espectro está determinado por la oscilación del plasma de los portadores libres que detectan la onda electromagnética incidente, a través de transiciones intrabanda con la banda de conducción [19].

1.4 Importancia del ZnO como TCO.

En los 1980s se desarrolló el ZnO impurificado, el cual era un material económico, no tóxico y abundante en la corteza terrestre. Las películas delgadas de ZnO:Al y ZnO:Ga han llamado mucho la atención como electrodos transparentes para celdas solares de películas delgadas. Se ha logrado obtener estas películas con distintas técnicas de depósito con resistividad del orden de $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$.

El ZnO impurificado es utilizado en aplicaciones como ventana PV y tecnología de pantalla [20]. La resistividad de las películas delgadas de ZnO TCO no es tan buena como las de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ estándar, mas las películas delgadas de ZnO ofrecen beneficios en cuanto a su costo bajo, en comparación con los sistemas basados en In, y su estabilidad química y térmica altas. Esta clase de material TCO es de interés para aplicaciones PV orgánicas porque crece fácilmente en nanoalambres y varillas, lo que lo hace ideal para la infiltración de la capa de absorción polimérica [20].

El ZnO es un material que posee una brecha de banda directa (3.3 eV a temperatura ambiente), energía de enlace del excitón grande ($E_b=60\text{meV}$) y punto de fusión elevado (2248 K). Sin dopar, el ZnO es altamente resistivo [21] porque, a diferencia de los sistemas basados en In, los defectos puntuales nativos del ZnO no son donadores eficientes.

Eficiencias de impurificación razonables se pueden lograr a través de defectos puntuales de sustitución. Este dopaje del ZnO se logra reemplazando átomos de Zn^{2+} con átomos de elementos de mayor valencia como el indio, aluminio y galio [22-26]. Otros elementos utilizados son el boro y elementos del grupo IV (plomo y estaño). La eficiencia del elemento dopante depende de su electronegatividad y la diferencia entre su radio iónico y el radio iónico del zinc. Para el ZnO:Al el elemento dopante depende de un alto grado de control sobre la presión parcial de O en el proceso de erosión catódica por la alta reactividad del Al con el O. El Ga es menos reactivo y tiene potencial mayor de oxidación de equilibrio, lo que en ciertos casos lo hace mejor elección como dopante para el ZnO. Además, la longitud

de enlace ligeramente menor del Ga – O (1.92 Å) comparada con la longitud de enlace Zn – O (1.97 Å), también ofrece la ventaja de minimizar la deformación en la estructura del *ZnO* a altas concentraciones de Ga de sustitución [22]. Se tiene noción de *ZnO* impurificado con Ga con baja resistividad ($4 - 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) depositado por erosión catódica RF a temperatura ambiente [23]. La desventaja del uso de Ga radica en su costo alto y el uso competitivo de este elemento en otras aplicaciones opto-electrónicas como láseres de *GaN* [26].

Las películas delgadas de *ZnO* dopadas y sin dopar han sido ampliamente utilizadas en celdas solares de películas delgadas por su estabilidad térmica alta en atmósfera de plasma de hidrógeno, naturaleza no tóxica, fácil fabricación y comportamiento eléctrico, óptico y piezoeléctrico buenos. Estas ventajas prueban que es uno de los candidatos prometedores en aplicaciones como contacto conductivo transparente, varistores, láser UV, materiales luminiscentes, ventana de conducción de tipo n en las celdas solares de película delgada basadas en telurio de cadmio, diselenuro de indio y otros, pantallas de cristal líquido, espejos de calor, sistemas de conversión fototérmica, sensores de gas, sensores de posición óptica y transductores de ondas acústicas [22].

Las películas delgadas de *ZnO* se han preparado por una gran variedad de técnicas de depósito de películas delgadas: depósito por láser pulsado [27], erosión catódica RF [28], depósito químico en fase vapor [29], rocío pirolítico [30] y proceso sol – gel [31].

1.5. Rocío pirolítico.

Rocío pirolítico es un proceso químico, el que consiste en una disolución que es rociada en un sustrato a alta temperatura, donde la disolución reacciona formando la película delgada deseada. La ventaja del crecimiento de películas delgadas por medio de la técnica de rocío pirolítico es que es una técnica barata, simple, versátil, y da la posibilidad de obtener películas con propiedades adecuadas para aplicaciones optoelectrónicas y cuando son requeridas en grandes áreas.

*1.5.1. Crecimiento de *ZnO* sin dopar.*

El óxido de zinc sin dopar depositado por rocío pirolítico es altamente resistivo. Esta técnica no es adecuada para obtener *ZnO* conductivo por defectos intrínsecos como por la formación de donadores por vacantes de oxígeno y átomos intersticiales de zinc [32]. Los picos en el patrón de difracción de rayos X (figura 2) indican que la película es policristalina con una estructura cristalina tipo wurzita.

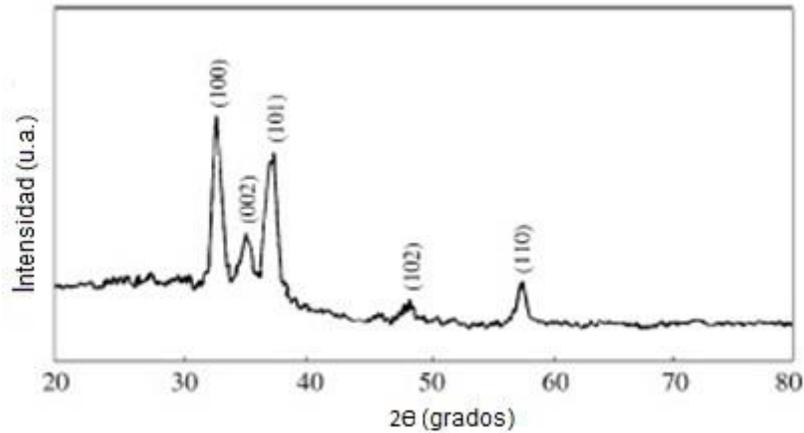


Figura 2. Difractograma de rayos X de películas delgadas de ZnO rociadas ($T_s=420^\circ\text{C}$ y $R=5\frac{\text{mL}}{\text{min}}$) [33].

En cuanto a la transmitancia, por las curvas mostradas en la figura 3 es claro que la absorción es mayor para fotones de energía mayor que la brecha de banda porque la transmitancia es cercana a cero. Por otra parte, más allá del borde de la brecha de banda la transmitancia es mayor, lo que indica que las películas obtenidas son bajas en impurezas y tienen pocos defectos de red. Además, el aspecto plano de la curva de transmisión sin ninguna franja de interferencia enfatiza la uniformidad de la superficie con pequeños tamaños de cristalitas [33].

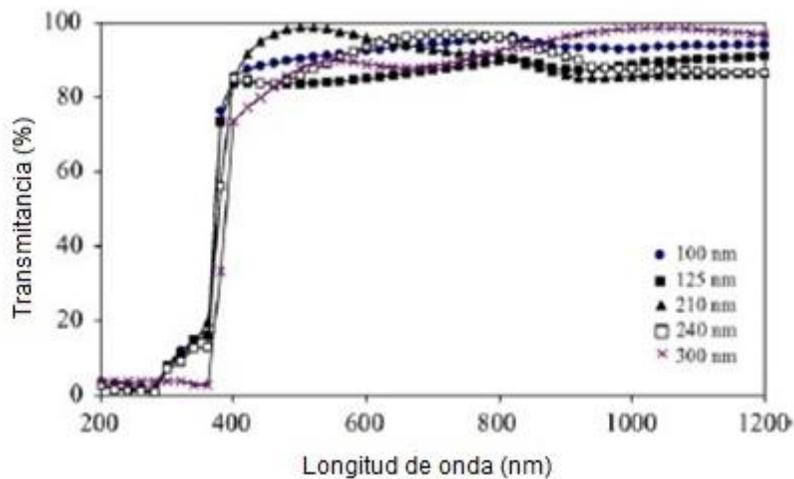


Figura 3. Espectro de transmisión óptica de películas de ZnO rociadas con diferentes espesores ($T_s=420^\circ\text{C}$ y $R=5\frac{\text{mL}}{\text{min}}$) [33].

1.5.2. Crecimiento de ZnO con indio, aluminio y galio como dopantes.

Películas delgadas de ZnO se han preparado con indio, aluminio y galio para conocer el efecto de estos dopantes sobre la película delgada de ZnO en sus propiedades utilizando la técnica de rocío pirolítico. El patrón de difracción de rayos X para las películas dopadas y sin dopar muestra que el dopaje cambia la orientación del crecimiento que está relacionado al proceso de nucleación de las películas [34]. La dirección [001] es la orientación preferida para el crecimiento de las películas sin dopar y esta dirección cambia a [101] cuando las películas están dopadas. Al incrementarse la concentración de indio o galio se observó un aumento en el tamaño de los cristalitas. Un incremento en la concentración de aluminio lleva a una disminución en el tamaño de los cristalitas. Este comportamiento probablemente está relacionado con la diferencia entre los radios iónicos de zinc y los elementos dopantes, que es mayor en el caso del aluminio, seguido por el galio y el indio.

La concentración de portadores se elevó proporcionalmente a la concentración del dopante hasta 2 %at. donde alcanzó un valor constante. Esta variación quizá se relaciona con la solubilidad límite de los elementos dopantes en la red de ZnO. En cuanto a la movilidad Hall², cuando se utilizan indio o galio como dopantes se observó un incremento en la movilidad con la concentración de dopante, efecto que es pronunciado para el indio. El incremento en la concentración de aluminio llevó a una disminución en la movilidad. Este comportamiento es coherente con los efectos de la concentración de dopante en el tamaño de los cristalitas [34]. Debido al efecto de la concentración del dopante en la concentración de portadores y la movilidad Hall, la resistividad disminuye más de dos órdenes de magnitud (hasta una concentración de 1 – 2 %at.). Las variaciones más significativas se observaron cuando el indio fue usado como elemento dopante.

² La movilidad de Hall se define por la ecuación $\mu = \frac{\tilde{v}}{E}$, donde \tilde{v} es la velocidad de arrastre y E es el campo eléctrico

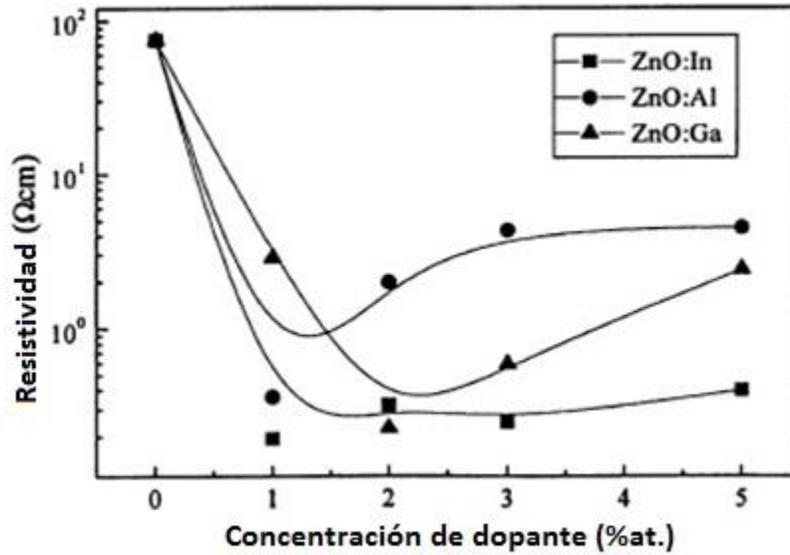


Figura 4. Efecto de los diferentes dopantes en la resistividad [34].

El incremento en la concentración de dopante también condujo a un incremento drástico en el coeficiente de absorción y una estabilización subsecuente, como se observa en la Figura 5. Este comportamiento se puede explicar con la variación de la concentración de portadores respecto a la concentración de dopante y también al incremento de la dispersión de impurezas ionizadas.

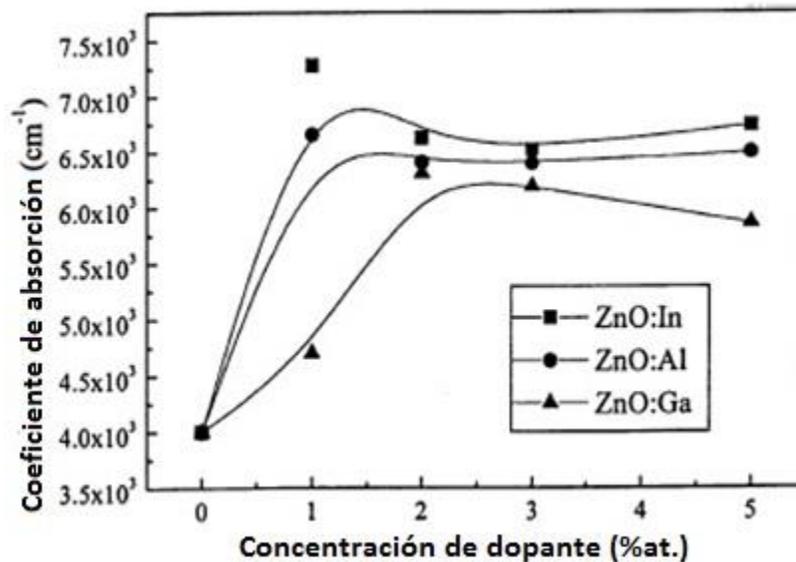


Figura 5. Variación del coeficiente de absorción con la concentración de dopante [34].

El incremento de la concentración de portadores también está correlacionado con la brecha de banda directa de las películas delgadas de ZnO. La morfología en la superficie también

tiene una influencia en las propiedades eléctricas de las películas ya que las superficies con textura homogénea llevan a una mejora en la luz colectada.

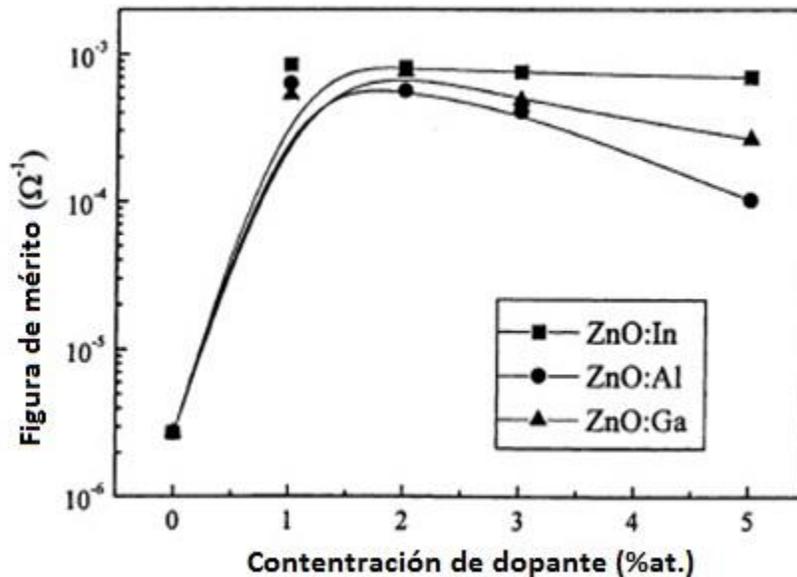


Figura 6. Variación de la figura de mérito con la concentración de dopante [34].

Para aplicaciones como contactos transparentes las películas deben tener una baja resistividad y un bajo coeficiente de absorción en la región de la luz visible. Una forma de evaluar este compromiso es por medio de la figura de mérito [35] definida como $F_{TC} \equiv \frac{1}{\alpha\rho}$. En la figura 6 se aprecia que F_{TC} se incrementa con el aumento de la concentración de dopante hasta 1 – 2 %at. debido a la variación observada en las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas de ZnO . El valor más grande se obtuvo para las películas dopadas con 1 %at. de indio. De estos resultados se concluyó que las películas delgadas depositadas por rocío pirolítico se pueden usar en dispositivos optoelectrónicos, especialmente en celdas solares. En este trabajo, lo más adecuado para esta aplicación es la película delgada de ZnO dopada con 1 %at. de indio.

1.5.3. Crecimiento de ZnO con aluminio como dopante.

El uso de aluminio como dopante del ZnO tiene mucho interés tecnológico por su bajo costo y abundancia. También porque el ZnO dopado con Al tiene mayor estabilidad en procesos con plasma de hidrógeno, muy utilizados en el depósito de películas delgadas de compuestos de silicio. En las figuras 7 y 8 se representan las variaciones de la transmitancia y la reflectancia de las películas de ZnO respecto al tiempo de rocío y la tasa de Al como dopante. Todas las muestras presentaron un valor importante de transmisión en el rango del visible (85%) lo que indica una buena calidad de transparencia de las capas hasta 3600s de tiempo de rocío y una tasa de dopaje 3.5 %at. de aluminio. Arriba de estos valores críticos se observó una disminución de la transmitancia.

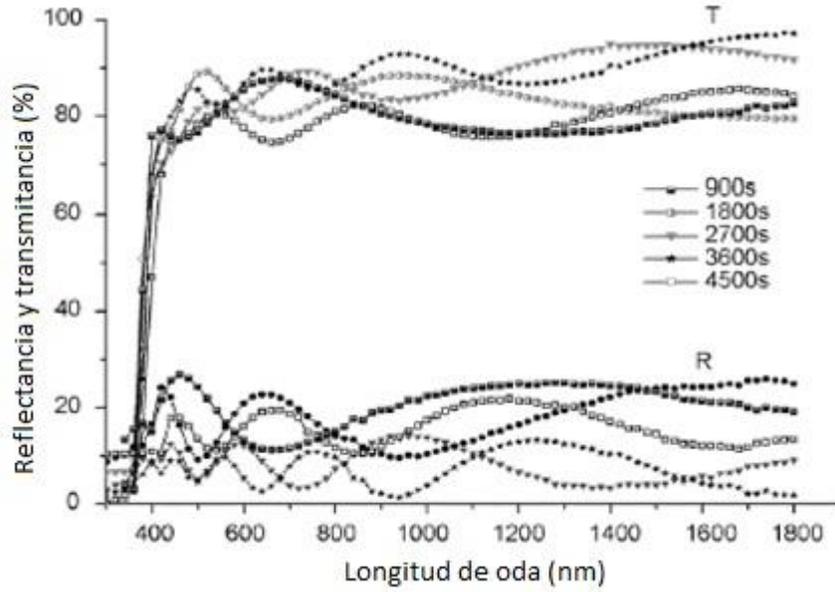


Figura 7. Variación de la reflexión y transmisión con el tiempo de rocío (3 %at. Al) [35].

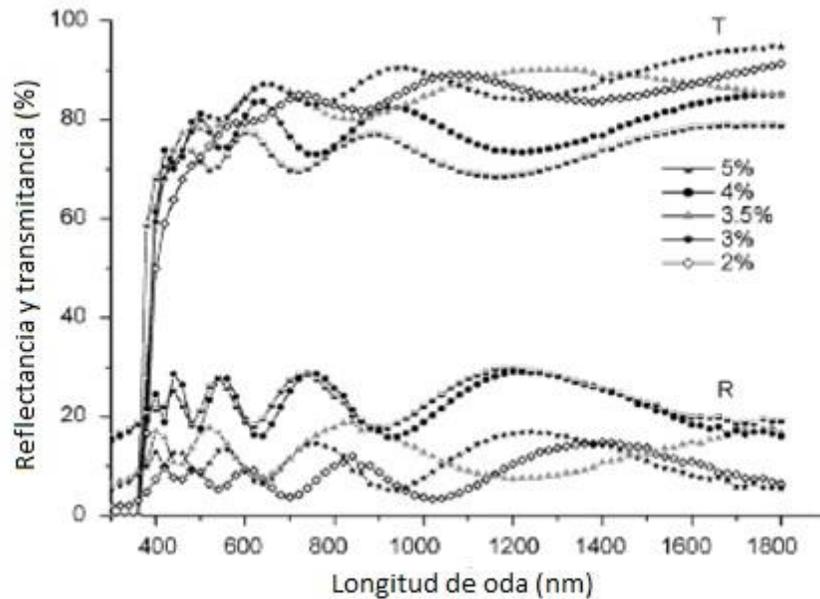


Figura 8. Variación de la reflexión y transmisión con la relación dopante de aluminio (tiempo de rocío de 3600s) [35].

También se pudo apreciar que conforme el contenido de aluminio se incrementa, el borde de absorción cambia de manera monótona a una región más corta de la longitud de onda. Este cambio puede atribuirse al incremento en la concentración de portadores y al bloqueo de las transiciones de baja energía, lo que causa un efecto Burstein – Moss [36]. Otro factor a considerar es que la banda gap se ensancha a medida que se incrementa la tasa de dopaje de aluminio, como se aprecia por los resultados en la tabla 4. Este efecto de ampliación se puede entender basado en el efecto Burstein, el cual implica un incremento

en el nivel de Fermi en la banda de conducción de semiconductores llevando a un ensanchamiento de la brecha de banda óptica [37].

[Al]/[Zn] (%)	Índice de refracción		Espesor (μm)		Energía de la brecha (eV)	
	1800 s	3600 s	1800 s	3600 s	1800 s	3600 s
2	2.35	2.36	0.53	0.99	3.3270	3.3254
3	2.34	2.34	0.49	1.07	3.3301	3.3294
3.5	–	2.35	–	0.95	–	3.3309
4	2.35	2.36	0.55	0.95	3.3318	3.3322
5	2.36	2.36	0.53	1.04	3.3341	3.3349

Tabla 4. Variación del índice de refracción, espesor y energía de la brecha de banda de las capas *ZnO* contra las concentraciones de dopante y tiempos de rocío [35].

También se representan las variaciones de la resistividad de *ZnO* en función de la tasa de dopaje y el tiempo de rocío.

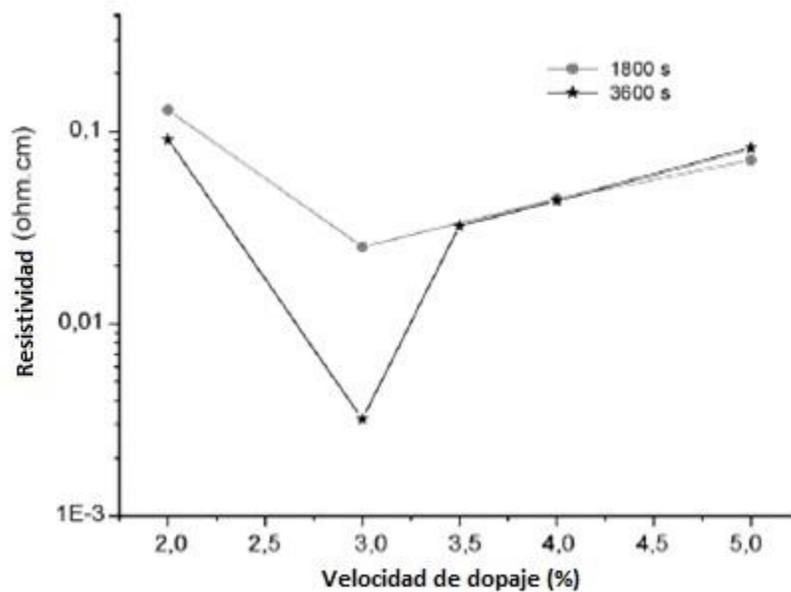


Figura 9. Variación de la resistividad con la relación de dopaje para dos tiempos de rocío diferentes [35].

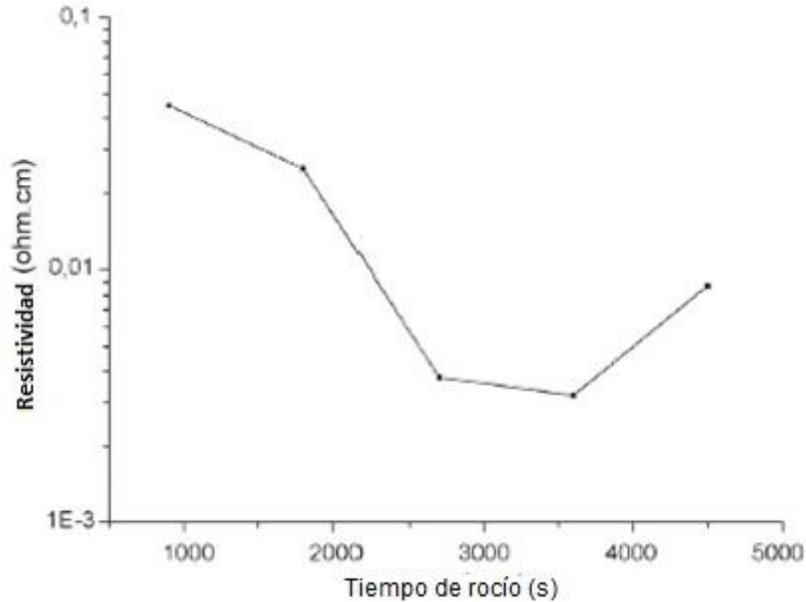


Figura 10. Variación de la resistividad con el tiempo de rocío ($\frac{[Al]}{[Zn]}=3\%$) [35].

La resistividad más baja fue de $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ para la muestra con $1.07 \mu\text{m}$ de espesor y una tasa de 3 %at. aluminio a un tiempo de rocío de 3600s. Podemos explicar el valor de resistividad por los defectos de borde de grano debidos a estados aceptores de oxígeno. Pero cuando el tamaño de los cristalitas se incrementa conforme se incrementa el tiempo de rocío, parece que la dispersión en los límites del grano de portadores cargados se reduce. Ésto lleva a una disminución en la resistividad. Conforme se incrementa el nivel de dopaje, más átomos dopantes ocupan sitios de átomos zinc en la red, resultando en más portadores cargados. Este comportamiento resulta en la sustitución de Al^{3+} en los sitios de Zn^{2+} creando un portador libre adicional en el proceso. Así la resistividad disminuye con el incremento en la concentración de dopante. Sin embargo, después de cierto nivel de dopaje, los átomos dopantes en el grano del cristal y los límites del grano tienden a la saturación. Por ejemplo, altas concentraciones de dopaje darán lugar a la dispersión de impurezas ionizadas de los donantes de sustitución y dispersión de los intersticiales. Ésto conduce a una disminución en las movilidades y a un incremento en la resistividad de las películas $ZnO:Al$ por el aumento de la barrera límite del grano.

Los picos obtenidos por difracción de rayos X mostraron que las películas de $ZnO:Al$ presentan una estructura policristalina. Las películas delgadas de $ZnO:Al$ cristalizaron con una estructura hexagonal wurzita y una orientación preferida de (002). Esta orientación preferida se ha observado anteriormente en las películas de $ZnO:Al$ [38]. También se observaron los picos de difracción (101) y (100) correspondientes a los planos de la fase hexagonal del ZnO [39]. En este caso no hubo presencia de zinc ni aluminio metálicos. Esto revela la existencia de una sola fase de ZnO . Sin embargo, cuando se incrementó la tasa de dopaje de aluminio, ocurrió una variación en las intensidades de los picos y en la orientación preferencial de los cristalitas. La orientación varió desde el crecimiento menos

orientado ((002), (100), (102) y (101)), para las películas menos dopadas a las fuertemente orientadas (002), en la tasa de dopaje intermedio (~3 %at.), y finalmente a las menos orientadas y de pobre cristalinidad a tasa de dopante alta (>4 %at.).

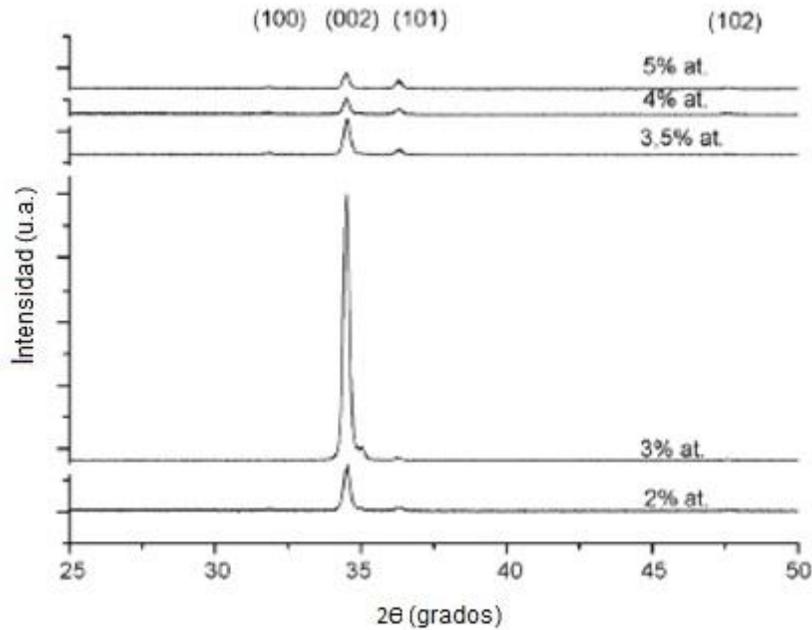


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de ZnO depositadas con varias relaciones de dopaje ($\frac{[Al]}{[Zn]}$) de aluminio a tiempo de rocío de 3600s [35].

Se pudo concluir que la cantidad de dopaje modifica el proceso de crecimiento de la película y consecuentemente su microestructura. La modificación estructural ocurre perpendicularmente a la superficie del sustrato y el cambio en la intensidad de la señal (002) se debe a varias razones: primero, un cambio en la proporción de los planos ZnO orientados con respecto a la superficie del sustrato; de hecho las intensidades (002) son directamente proporcionales a la densidad de tales planos. Segundo, para el modo de apilamiento de los planos de ZnO donde leves cambios en las distancias basales entre los primeros vecinos ocurren. Dichos cambios están relacionados con distorsiones, dislocaciones, etc. Por lo tanto, la disminución en la intensidad de la orientación preferencial (002) puede indicar un aumento significativo de defectos de apilamiento y una pérdida de la periodicidad en el arreglo de las capas de ZnO , resultando en una disminución en la movilidad de los portadores cargados y consecuentemente un incremento en la resistividad [35].

Los valores de la brecha de banda óptica directa E_g se muestran en la figura 12.

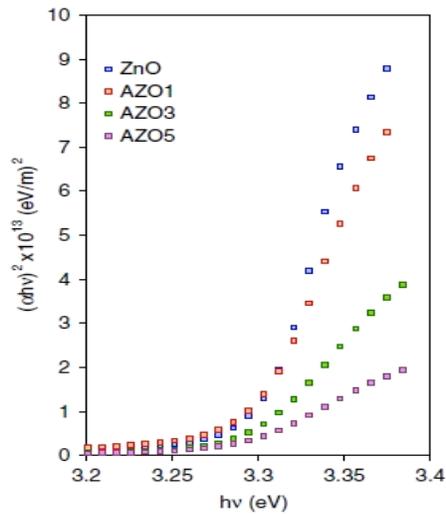


Figura 12. Gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía de fotón de películas delgadas de $ZnO:Al$ [39].

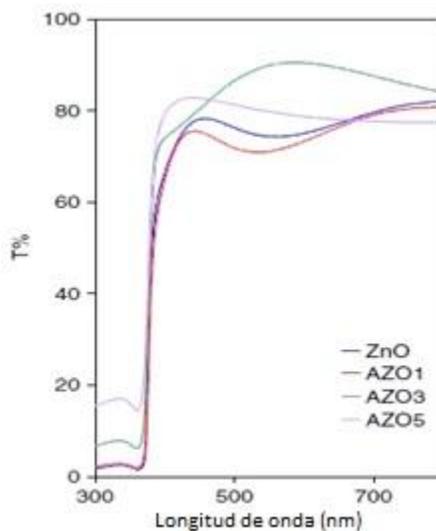


Figura 13. Espectro de transmitancia de películas delgadas de $ZnO:Al$ [39].

Generalmente en la literatura, la brecha de banda de las películas $ZnO:Al$ producida por métodos diferentes incrementa con el incremento de la concentración de dopante Al [40 – 43]. Pero en el experimento realizado en [44] se obtuvieron efectos opuestos. La brecha de banda de las películas $ZnO:Al$ disminuyó con el incremento de la concentración de aluminio. La brecha de banda cambiante en las películas $ZnO:Al$ puede atribuirse al efecto del incremento de la concentración de portadores [44]. El promedio de transmitancia obtenido en 400 – 800 nm es superior al 75% para todos los casos, con lo que se puede apreciar que las películas tienen una buena transmisión.

2. Objetivos del trabajo.

2.1. Objetivo general.

Utilizando la técnica de rocío pirolítico se busca establecer las condiciones óptimas para el crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con aluminio de manera que se logre maximizar la transmitancia y a la vez minimizar la resistividad del material con la finalidad de emplearlo como electrodo conductor transparente.

2.2. Objetivos particulares.

- Establecer las condiciones adecuadas para el crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con aluminio.
- Obtener un material con transparencia alta y resistividad baja.
- Corroborar la reproducibilidad de las muestras obtenidas.
- Caracterizar las muestras con técnicas de transmitancia UV – visible, medición de resistencia eléctrica, difracción de rayos X de muestras policristalinas y microscopía electrónica de barrido.

3. Hipótesis.

Con el empleo de la técnica rocío pirolítico se pretende obtener películas delgadas de óxido de zinc, con aluminio como dopante incorporado en la estructura cristalina del óxido, de forma tal que el aluminio favorezca la baja resistividad en la película pero sin modificar significativamente la estructura cristalina del mismo óxido y mantener así la transparencia del material. Se utilizarán como materias primas las sales orgánicas acetilacetato de zinc hidratado y acetilacetato de aluminio que favorecerán la obtención de las características deseadas en el material por medio del crecimiento de películas delgadas por rocío pirolítico.

4. Metodología.

La técnica de rocío pirolítico involucra una reacción química entre grupos de átomos líquidos/gaseosos de diferentes especies químicas. La técnica de rocío pirolítico permite obtener películas delgadas donde el espesor mínimo de la película depende del tamaño de los grupos de átomos.

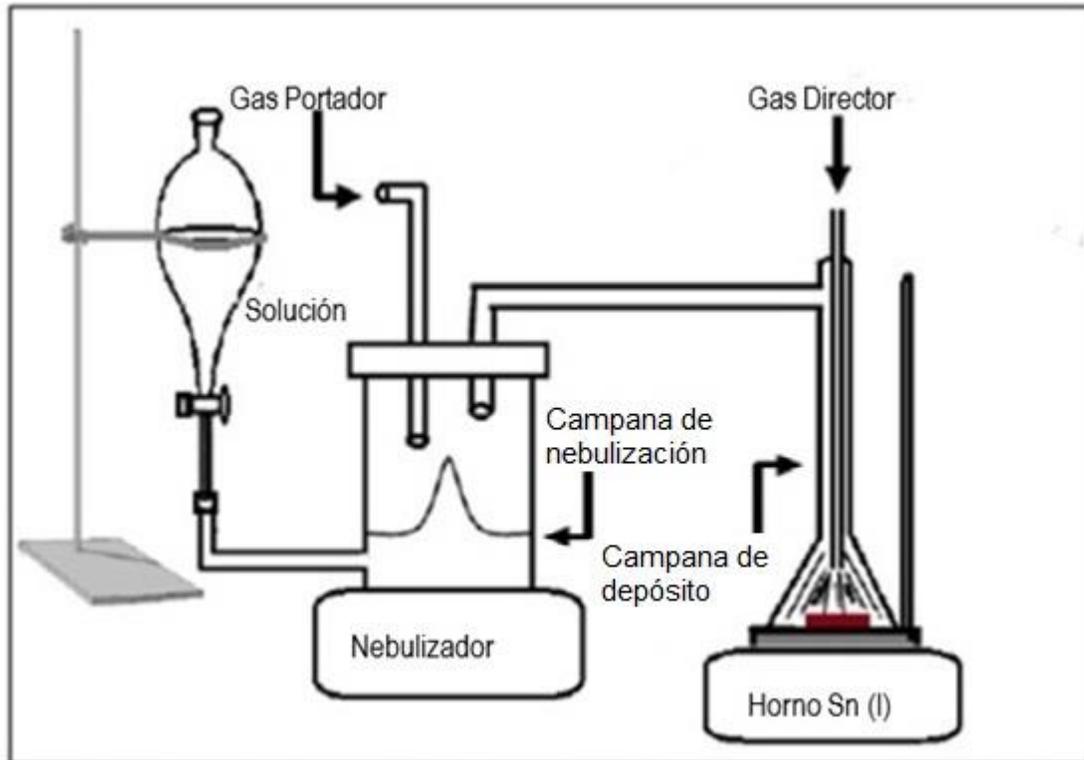


Figura 14. Esquema de un equipo de rocío pirolítico.

Algunas ventajas del rocío pirolítico son [45]:

- (1) Ofrece una manera sencilla de dopar películas con casi cualquier elemento en casi cualquier proporción por la simple adición de dicho elemento en la disolución de rocío.
- (2) El rocío pirolítico no requiere blancos y/o sustratos de alta calidad ni vacío en ninguna etapa, lo cual es una gran ventaja si la técnica se quiere escalar para aplicaciones industriales.
- (3) La velocidad de depósito y el espesor de las películas se controla fácilmente en un intervalo amplio mediante los parámetros de rocío, evitando así los principales inconvenientes de los métodos químicos como sol – gel que produce películas de espesor limitado.
- (4) El rocío pirolítico se realiza a temperaturas moderadas (100 – 500°C).
- (5) A diferencia de los métodos de energía alta como la erosión catódica, no causa sobrecalentamiento local, que puede ser perjudicial para los materiales a ser depositados.

- (6) No hay casi restricción en cuanto al material del sustrato, su tamaño, o su perfil de superficie.
- (7) El cambio en la composición de la disolución de rocío durante el proceso permite hacer películas en capas y películas que tienen gradientes de composición en todo el espesor.
- (8) El rocío pirolítico provee películas compactas, uniformes y no produce efectos secundarios por el sustrato, lo cual permite obtener información cinética fundamental fiable ya que ésta es conseguida, en particular, en superficies de películas bien caracterizadas.

4.1. Proceso de rocío pirolítico.

4.1.1. Aspectos físicos.

El rocío pirolítico involucra la atomización de una disolución, generalmente acuosa, que contiene las sales solubles de los átomos constituyentes del compuesto deseado en un sustrato calentado. Se utilizar una corriente de gas que toma o no un papel activo en la reacción pirolítica. El aire comprimido ayuda a la atomización de la disolución a través de la boquilla en un rocío de finas gotitas [46]. Cada gota rociada que llega a la superficie caliente del sustrato sufre descomposición pirolítica (endotérmica) y forma un cristalito sencillo, o un grupo de cristalitos del producto. Los otros subproductos volátiles y el exceso de disolvente escapan en la fase vapor. El sustrato provee la energía térmica para la descomposición y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes, seguida de la sinterización de los grupos de cristalitos. El resultado es una película uniforme. El disolvente líquido sirve de portador de los reactivos y los distribuye uniformemente sobre la superficie del sustrato durante el proceso de rocío. En la mayoría de los casos el líquido portador toma parte en el proceso pirolítico.

4.1.2. Configuración de rocío.

El gas portador filtrado y la disolución son introducidas en una boquilla de rocío a una presión constante determinada y velocidad de flujo. La temperatura del sustrato se mantiene por un circuito de retroalimentación que controla una fuente de alimentación del calentador primario y auxiliar. La configuración generalmente se encuentra en una cámara provista con un ducto de escape para remover los constituyentes vaporizados y para proveer un patrón de flujos estables.

El patrón de rocío, la distribución del tamaño de las gotitas y la velocidad de rocío depende con sensibilidad de la geometría de las boquillas del gas y líquido. Una variedad de boquillas se han empleado para rocío pirolítico en sustratos estacionarios y móviles en rangos de unos cuantos centímetros cuadrados hasta unos cuantos metros cuadrados. Las cabezas de rocío están hechas de teflón, caucho, cuarzo o acero inoxidable.

4.1.3. Proceso de atomización.

Básicamente existen tres regiones en el rocío (Figura 15). La región A está enfrente de la boquilla de atomización, donde el líquido se levanta de la punta y se acelera hacia el

principal cono de aire en la región turbulenta vórtice. La longitud de esta región es proporcional a la velocidad de flujo. En la región B, las gotitas se forman por la turbulencia de la corriente de aire. El vórtice de expansión de forma helicoidal se observa en la confluencia de las regiones A y B. Este proceso lleva a la erosión de la punta de la boquilla con el tiempo. La región C es la región fuera del principal cono de aerosol donde se observa baja velocidad en las gotitas cuando el diseño de la boquilla no está optimizado mecánicamente.

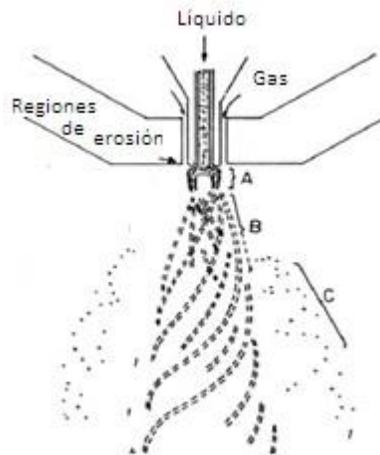
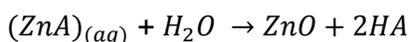


Figura 15. Modo básico de formación de gotitas en una boquilla típica de atomización de aire [47].

4.1.4 Aspectos químicos.

Los precursores químicos en forma de disolución deben proveer las especies/complejos necesarios para someterse a la reacción química térmicamente activada para producir el material deseado en película delgada. Además de estos constituyentes químicos, se debe incluir el líquido portador, que debe ser volátil a la temperatura de rocío. Para un material dado, estas condiciones se pueden conocer por medio de combinaciones de químicos. Cada combinación tiene sus propias consideraciones termodinámicas y cinéticas bajo las condiciones de rocío que prevalecen de manera que se requieren diferentes parámetros de depósito para obtener películas de calidad (estructural) comparables.

En el caso de películas de óxidos metálicos se emplean disoluciones acuosas de la sal metálica y se rocía sobre un sustrato caliente en aire para obtener la correspondiente película de óxido metálico. Normalmente para películas de SnO_2 con buena calidad óptica se emplean disoluciones acuosas de cloruros de 0.01 – 0.1 M. La concentración óptima se dicta dependiendo de la calidad óptica y eléctrica de la película deseada, la velocidad de depósito y la química de la reacción. La elección del anión en la sal metálica depende de la fuerza motriz termodinámica. En el caso de películas de ZnO , nitratos, carbonatos, ácidos alifáticos inferiores y halogenuros están en orden decreciente de la fuerza motriz termodinámica. En la reacción:



El calor de reacción para el anión A es $30 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ para cloruros, $10 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ para nitratos y $0.1 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ para acetatos a temperatura ambiente. La termodinámica desfavorable para los halogenuros de zinc sugiere que incluso si la reacción fuera de equilibrio procede hacia la formación del óxido, se espera que una acumulación de las especies de anión sea incorporada en la película. Esto ha sido observado, y además, se ha encontrado que la concentración disminuye con el incremento en la temperatura de sustrato resultando en películas de mejor calidad eléctrica y óptica. La incorporación de especies aniónicas sin reaccionar también podría reducirse por medio de la adición de ácido en la solución a rociar. Por ejemplo, la adición de ácido acético (pocas gotas) a la solución de acetato de zinc clarifica dicha solución de cualquier turbidez/precipitado debido a la ligera disminución del pH, así ayudando a obtener mejor calidad en las películas de ZnO.

4.2. Rasgos característicos del proceso de rocío pirolítico.

4.2.1. Velocidad de crecimiento.

El proceso de crecimiento, como es de esperarse, depende de la naturaleza química y topográfica y de la temperatura del sustrato, la naturaleza química y la concentración de la disolución y de los parámetros de rocío. Para las películas de CdS y ZnO se tiene una marcada dependencia de la temperatura de sustrato con la velocidad de depósito [47]. Es importante enfatizar que la microestructura y por tanto, las propiedades de las películas son también fuertemente dependientes de la temperatura de sustrato.

4.2.2. Efectos del sustrato.

De forma general, el proceso de rocío pirolítico afecta la superficie del sustrato. Si no se quiere que el sustrato tome partido en las reacciones pirolíticas, se limita la elección de sustratos neutros a vidrio, cuarzo, cerámicos, sustratos recubiertos con óxido/nitruro/carburo de Si, Ge, Si, CdS, CdTe, etc. En general, es difícil depositar una película coherente en cualquier sustrato metálico. Incluso si el sustrato es químicamente inerte, puede contener iones alcalinos y de tierras raras, como Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Mg^{2+} , que se pueden incorporar rápidamente en la película. El grado de inclusión de los iones se incrementaría con la temperatura de sustrato.

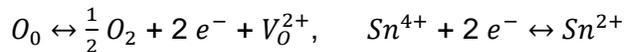
La dinámica de evaporación y la reacción pirolítica son procesos fuertemente dependientes de la temperatura. La temperatura de sustrato tiene el impacto más significativo en la calidad de las películas. El mínimo de temperatura a la cual una película puede depositarse por rocío está determinado por las temperaturas de descomposición y de reacción pirolítica de las sales que reaccionan bajo las condiciones de rocío existentes. De manera general, reacciones lentas a bajas temperaturas de sustrato producirían películas brumosas y de dispersión difusa. Esto debido al tiempo insuficiente para la adecuada difusión de las gotitas, la evaporación rápida del disolvente, el inicio rápido de las reacciones y la reevaporación parcial de los constituyentes. Por otro lado, temperaturas altas de sustrato producirían películas más delgadas, continuas y duras. Estas películas pueden tener estequiometría y contenido de impurezas drásticamente diferentes que las películas

depositadas a temperaturas bajas. Aún a temperaturas altas, la reevaporación de especies aniónicas puede ocurrir, lo que resulta en depósitos ricos en metales.

4.2.3. Composición de la película.

La composición de la película depende de la cinética del proceso de rocío y de la termodinámica del proceso pirolítico. Bajo condiciones apropiadas, es posible obtener películas estequiométricas de sulfuro y selenuro y películas de óxido casi estequiométricas. Si las reacciones pirolíticas no se han completado, algunos subproductos o compuestos intermediarios quedarán atrapados como impurezas en la película. En el caso de sales de cloruro, es frecuente obtener cloro residual en las películas. Su concentración en las películas de CdS y ZnO muestra una tendencia a disminuir con el incremento en la temperatura de sustrato durante la pirólisis (Figura 17).

Para películas de óxido la estequiometría depende de reacciones relativamente más complejas. Por ejemplo, la presencia de vacantes de iones oxígeno (V_O^{2+}) en las películas de SnO_2 (TO) está asociada con la conversión de especies de Sn^{4+} a Sn^{2+} las cuales están ambas presentes para formar $Sn_{(1-\delta)}^{4+} Sn_{(\delta)}^{2+} + O_{(2-\delta)}^{2-}$ de acuerdo con las relaciones:



Así, el número de vacantes de iones oxígeno V_O^{2+} es igual al número de especies Sn^{4+} reducidas a iones Sn^{2+} , los cuales forman un grupo de donantes en el SnO_2 . Podemos substituir δ moles de iones de óxido por iones de cloruro para dar lugar a $Sn^{4+} e_{\delta}^- O_{(2-\delta)}^{2-} Cl_{\delta}^-$ el cual es un semiconductor de valencia controlada. Ya que el cloro tiene un orbital 2p menos para llenar que el oxígeno, el átomo de estaño retiene un electrón adicional en su orbital 5s, el cual entra en la banda de conducción. La conductividad de las películas de TO se atribuye a la presencia de iones de estaño multivalentes (así como deficiencia de oxígeno) y/o iones de cloro.

La desviación de la estequiometría (o vacantes oxígeno) se controla con el contenido de agua y alcohol en la solución de rocío. Las moléculas de agua proveen oxígeno y el alcohol actúa como un agente reductor. El uso de gas portador (oxígeno o nitrógeno) no parece afectar la concentración de las vacantes de oxígeno incorporadas. El contenido de oxígeno en las películas se ve afectado por la velocidad de enfriamiento en las películas después de que se termina el rocío, debido principalmente a la adsorción del oxígeno. En general, la adición de una cantidad controlada de oxígeno en una atmósfera reductora, donde los electrones para la reducción del oxígeno se proporcionan desde dentro del sistema, es una condición necesaria para la formación de películas de óxido metálico con deficiencia de oxígeno.

4.3. Propiedades estructurales.

Las películas rociadas son invariablemente policristalinas, con un tamaño de grano pequeño. La microestructura debe depender de los parámetros de rocío, los cuales determinan la movilidad superficial de las gotitas rociadas, la formación de grupos con forma

de disco y los procesos subsecuentes de sinterización y recristalización que involucran la superposición de discos [48]. No es posible la recristalización significativa debido a que están involucrados varios productos de la reacción pirolítica a temperaturas de descomposición relativamente bajas. Se esperaría una microestructura entre la amorfa y la micropolicristalina, dependiendo de las movilidades de las gotitas y las reactividades químicas de varios constituyentes.

Como resultado de un proceso de crecimiento óptimo y la consecuente microestructura, las películas rociadas son fuertemente adherentes, generalmente, mecánicamente duras, sin poros y estables con el tiempo y la temperatura (superior a la temperatura de rocío). Si las condiciones de depósito no son óptimas, se obtendrán películas de polvos, sin adherencia y de baja densidad. El recocido post depósito de las películas generalmente afecta las propiedades eléctricas dominadas por el oxígeno de manera importante, no así la microestructura. A temperaturas de recocido superiores a la temperatura de rocío, o en algunos ambientes reactivos, se incrementa la recristalización y el tamaño del grano y se pueden producir algunos efectos de orientación preferencial.

Aunque el parámetro que domina la microestructura de las películas rociadas es la temperatura de sustrato durante el rocío pirolítico, otros factores, como el tipo de sales, la relación de cationes a aniones y los dopantes, también afectan el tamaño del grano y cualquier efecto de orientación. La estructura del cristal de las películas rociadas es generalmente la misma que la correspondiente en el bulto del material. Sin embargo, éste puede no ser el caso cuando el material exhibe polimorfismo o cuando se forman componentes diferentes durante la pirólisis. Así, la existencia de las fases esfalerita y wurzita se explican en las películas de *CdS* depositadas a bajas ($\leq 400^\circ\text{C}$) y altas ($> 400^\circ\text{C}$) temperaturas de la misma manera como la presencia de estructuras metaestables en las películas depositadas por vapor.

Las películas dopadas de TO e ITO exhiben estructuras rutilo (tetragonal) y cúbica, respectivamente, lo que corresponde a las estructuras de bulto del SnO_2 y In_2O_3 . Los dopantes están incorporados sustitucionalmente. Sin embargo, los dopantes afectan el proceso de recristalización. El Sb en el TO incrementa el tamaño del grano, pero el Tl y P lo disminuyen. Con el incremento del tamaño del grano, se observan efectos de orientación preferencial. La adición de Sn al IO produce orientación preferencial [111]. En las películas de *ZnO* hexagonales se ha observado una fuerte orientación del eje c teniendo una distribución angular fuertemente centrada alrededor de 90° al plano del sustrato [47].

Las películas rociadas tienen, en general, una topografía de superficie rugosa [49]. La rugosidad depende de las condiciones de rocío y de la temperatura del sustrato. A bajas temperaturas de depósito, la superficie de la película tiene partículas desde submicrométricas hasta de tamaño micrométrico dispersas sobre un fondo liso. Bajo condiciones óptimas de depósito, la rugosidad rms de las películas de *CdS* y TO depositadas es de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ en un espesor total de $10\ \mu\text{m}$ y aproximadamente de $0.1\ \mu\text{m}$ en un espesor de $0.5\ \mu\text{m}$, respectivamente [47]. La rugosidad rápidamente se aprecia en su efecto en la calidad óptica de las películas. La adición de

impurezas, como Sb en TO, disminuye la rugosidad arriba de un 3 %mol de Sb. Con el incremento de la concentración, las películas se vuelven más gruesas de nuevo.

4.4. Propiedades ópticas y eléctricas.

Las películas rociadas de óxidos de estaño, indio, zinc y estannato de cadmio son transparentes y conductoras (degeneradas tipo n). Tanto la transparencia como la resistencia laminar dependen críticamente de las condiciones de depósito; en particular, la temperatura del sustrato, las disoluciones de rocío, los dopantes y los tratamientos de post depósito. Por ejemplo, bajo condiciones óptimas, se obtiene una resistencia laminar para las películas de TO de $100 - 200 \frac{\Omega}{cm^2}$ y una transmitancia entre 80 - 85% en la región del visible. La adición de impurezas de Sb y F disminuye drásticamente la resistividad, produciendo un mínimo a una concentración del 3 %mol de Sb (Figura 16). Con la adición de In, una impureza aceptora, la resistividad del TO se incrementa pero se mejora la transmitancia en el visible. El dopaje en las películas de IO con Sn (ITO) produce resultados similares a los obtenidos con $SnO_x:Sb$ y $SnO_x:F$. Los resultados en las películas de ZnO dopadas con indio muestran una resistencia laminar de $10 - 20 \frac{\Omega}{cm^2}$ y una transmisión del 85% en la región del visible. El inicio de la transmisión en estas películas ocurre a $0.38 \mu m$ y un fuerte descenso se observa mas allá de $1.1 \mu m$.

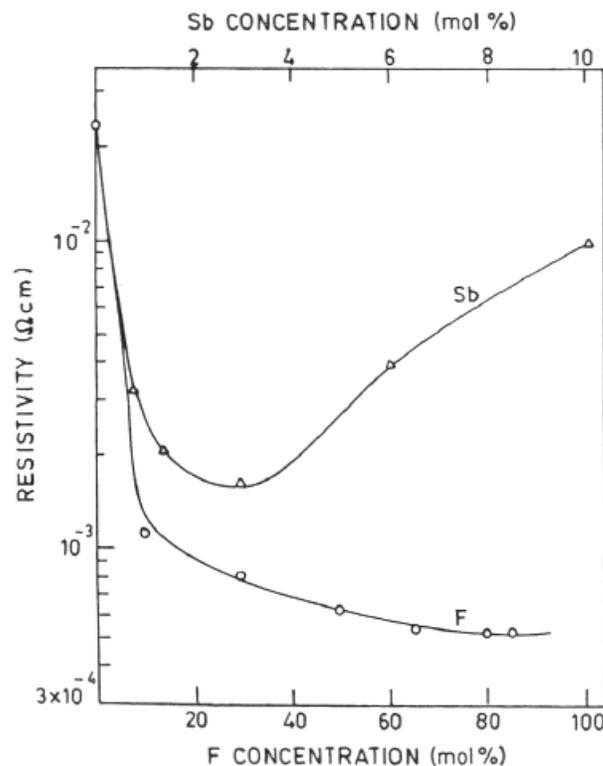


Figura 16. Dependencia de la resistividad con la concentración de impureza (Sb, F) en películas TO [47].

Debido a la concentración de portadores, las películas de óxidos transparentes exhiben un borde de resonancia de plasma en el IR cercano, seguido por una alta reflectividad IR (Figura 17). Ya que la posición del borde y la transmitancia en las regiones del visible y el IR cercano están determinadas por la concentración de portadores y la masa efectiva de los portadores, se aprecia una dependencia fuerte de la longitud de onda del plasma con la concentración de impurezas. El tratamiento post depósito de las películas sin dopar de TO e IO, así como las películas de ITO por 1 hr en aire a 400°C produce una disminución irreversible (~20%) en la resistencia laminar. Sin embargo, en las películas de $SnO_x:F$ no se observa este comportamiento.

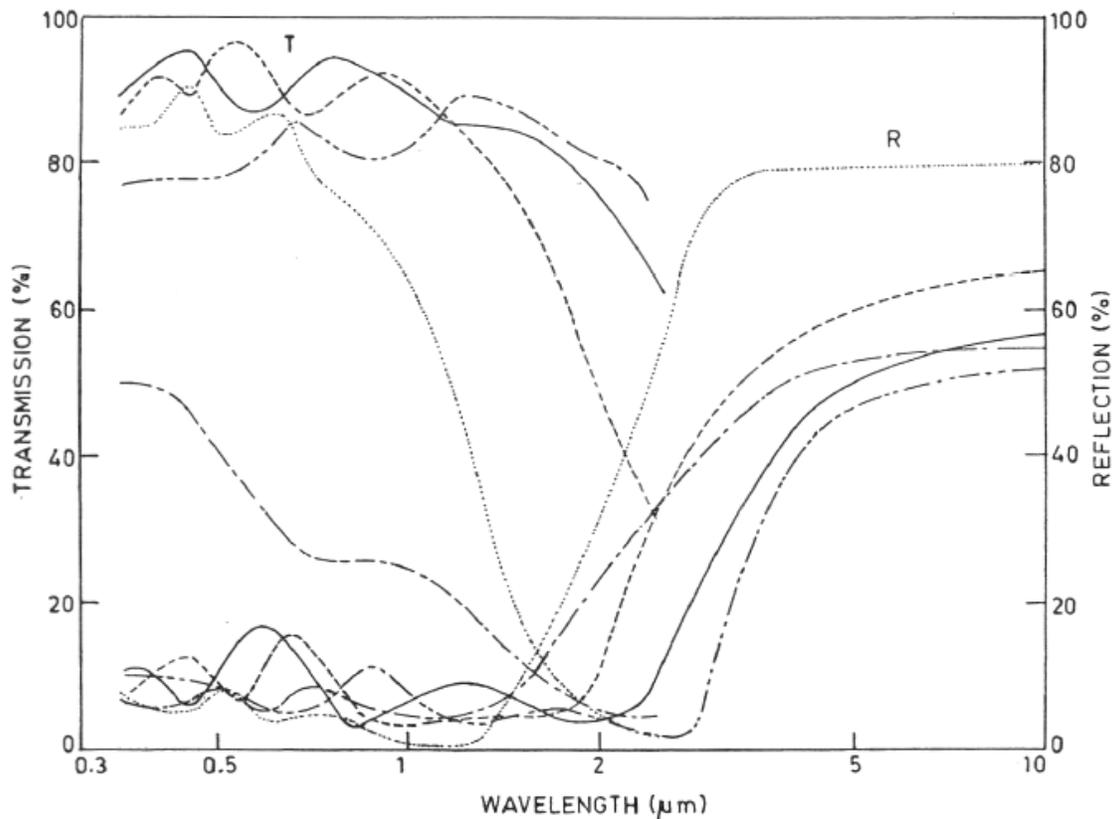


Figura 17. Espectro de reflexión y transmisión de películas delgadas de TO dopadas con antimonio como función de la concentración de Sb: (---) 0, (-) 0.7, (---) 1.4, (...) 3.0, (- - -) 10.0 mol% [47].

Por otro lado, se ha demostrado que la resistividad de las películas de SnO_x y $SnO_x:Sb$ se incrementan con el tratamiento en oxígeno, y que ésta, puede revertirse mediante el subsecuente tratamiento al vacío, hidrógeno, nitrógeno y argón. Los efectos del tratamiento están obviamente determinados por los procesos de quimisorción y desorción del oxígeno, que presumiblemente tiene diferentes dependencias con la temperatura bajo diferentes condiciones ambientales. Esto está apoyado por la disminución observada en la resistividad de las películas de ZnO , en tres órdenes de magnitud, por su tratamiento en hidrógeno a 350°C por 5 min. Estos cambios son principalmente en la movilidad de portadores, lo que sugiere un papel importante de las trampas de superficie debido a la quimisorción del oxígeno en los límites del grano.

El cloro incorporado en las películas de óxido obtenidas por rocío pirolítico de los correspondientes cloruros actúa como una impureza donante y ayuda a mejorar la conductividad. Después de un tratamiento térmico, en películas de ZnO , los efectos del cloro como donante son insignificantes comparados con el incremento de la densidad electrónica debido al oxígeno desorbido, y solamente sus efectos nocivos permanecen, en términos de formar características que limitan la transmisión actuando como centros de dispersión. Este argumento está sustentado en la disminución observada en la conductividad de las películas de ZnO con cloro en donde la concentración eléctricamente activa de cloro se reduce por la adición de H_2O_2 a la solución de rocío. A su vez se observó un incremento en la transmisión de dichas películas [47].

4.5. Condiciones experimentales.

Este trabajo de tesis se divide en dos partes. En ambas se partió de dos sales orgánicas, el acetilacetonato de zinc hidratado o $C_{10}H_{16}O_4ZnO \cdot H_2O$ y el acetilacetonato de aluminio o $C_{15}H_{21}O_6Al$. Para la disolución de las sales orgánicas se empleó una mezcla de metanol – agua de 85% de metanol y 15% de agua. La temperatura de sustrato fue de $475^\circ C$. El controlador de temperatura ($\pm 10^\circ C$) de la primera parte fue reemplazado por otro controlador ($\pm 3^\circ C$) para la segunda parte experimental, debido a la diferencia que presentaron las películas con la variación de la temperatura. Se utilizó un nebulizador ultrasónico para formar la nube de disolución. El nebulizador utilizado es un Yue Hua tipo hospitalario modelo WH – 802, se utilizó con la frecuencia máxima a pulso continuo. El gas utilizado fue aire comprimido con flujo del gas precursor de $900 \frac{mL}{min}$ y flujo del gas director de $2500 \frac{mL}{min}$. Como sustratos se utilizó vidrio con un escalón de silicio.

En la primera parte se estudiaron las condiciones que aseguraran la homogeneidad y reproducibilidad de las películas delgadas depositadas. En la segunda parte el objetivo fue optimizar el parámetro dopante (aluminio) con la finalidad de encontrar la concentración a la cual éste se incorporara en la película dopada como impureza sustitucional contribuyendo a la disminución de la resistividad del material sin afectar su transparencia.

Para la primera parte las disoluciones se prepararon con concentraciones de 0.1 M y 5.5×10^{-3} M para $C_{10}H_{16}O_4ZnO \cdot H_2O$ y $C_{15}H_{21}O_6Al$, respectivamente (tabla 5), para depositar las 25 películas delgadas. Estos depósitos están divididos en dos series de diez muestras y una serie de 5 muestras (series 1, 2 y 3).

Substancia	Gramos Teóricos (g)	Gramos pesados en disolución Serie 1 (g)	Gramos pesados en disolución Serie 2 (g)	Gramos pesados en disolución Serie 3 (g)
$C_{10}H_{16}O_4ZnO \cdot H_2O$	2.6361	2.6394	2.6483	2.6361
$C_{15}H_{21}O_6Al$	0.1784	0.1826	0.1846	0.1784

Tabla 5. Condiciones de depósito para la primera parte de los resultados.

Para la segunda parte se mantuvieron las condiciones experimentales descritas en la tabla 5, salvo por la variación de la cantidad de aluminio presente en la disolución (tabla 6). Para esta parte se realizaron siete depósitos de cinco muestras cada uno (series 1 a 7).

Serie	Concentración de $C_{15}H_{21}O_6Al$ (M)	% atómico de Al en disolución	Gramos Teóricos (g)	Gramos pesados en disolución (g)
1	0	0	0	0
2	1.5×10^{-3}	0.12	0.0390	0.0405
3	3.0×10^{-3}	0.24	0.0771	0.0782
4	4.5×10^{-3}	0.36	0.1158	0.1166
5	6.0×10^{-3}	0.47	0.1557	0.158
6	7.5×10^{-3}	0.58	0.1946	0.195
7	9.0×10^{-3}	0.69	0.2335	0.238

Tabla 6. Condiciones de depósito del dopante para la segunda parte de los resultados.

5. Técnicas de caracterización.

5.1. Transmitancia ultravioleta – visible (UV – Vis).

En la espectroscopía UV – Vis la longitud de onda de la luz UV tiene la mayor energía. La radiación ultravioleta (UV) y visible se encuentran en el intervalo de 4 a 400 nm y de 400 a 750 nm, respectivamente.

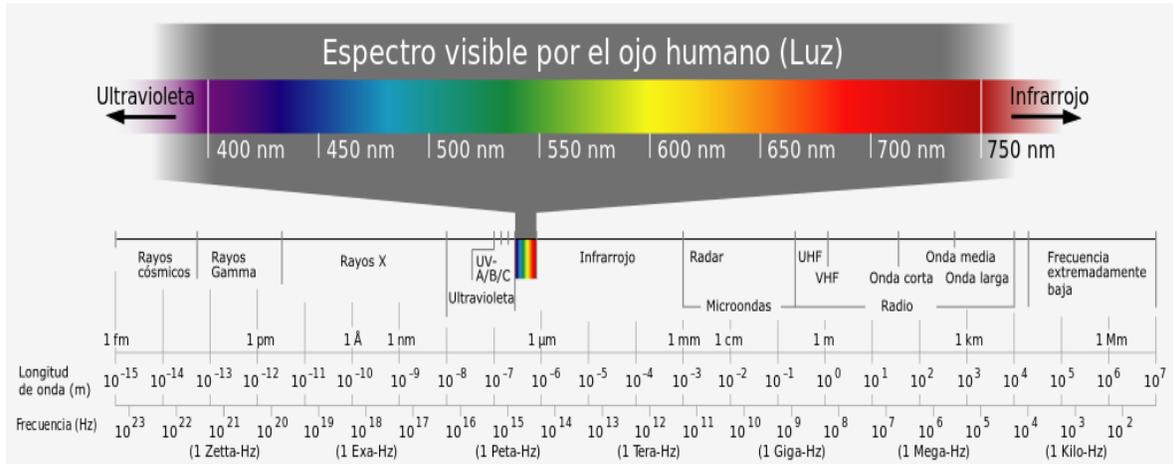


Figura 18. El espectro electromagnético (http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagnetico).

La energía asociada con la radiación electromagnética está definida por la ecuación

$$E = h\nu \quad (1)$$

E = Energía (J)

h = Constante de Planck (6.62×10^{-34} J·s)

ν = Frecuencia (s^{-1})

La radiación electromagnética considera una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternados que viajan a través del espacio de forma ondulatoria. Ya que la radiación actúa como onda, se clasifica en términos de la longitud de onda (λ) o de la frecuencia (ν), las cuales se relacionan por la ecuación

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

c = Velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \frac{m}{s}$)

λ = Longitud de onda (m)

En la espectroscopía UV – Vis la longitud de onda se expresa en nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Cuando la radiación interactúa con la materia se producen varios procesos: la reflexión, la dispersión, la fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión), y las reacciones fotoquímicas (absorbancia y rompimiento de enlaces). La espectroscopía UV – Vis investiga exclusivamente la interacción de la radiación con la materia en los intervalos del ultravioleta y visible. En un sólido, la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es posible si la energía recibida es mayor o igual al ancho de la brecha de banda, que separa la banda de valencia de la banda de conducción [51].

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de la muestra (asumiendo que la reflexión es insignificante), la cantidad de energía absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la radiación transmitida (I) [50]. La cual se expresa como absorbancia o transmitancia. La transmitancia usualmente se da en términos de una fracción de 1 o como un porcentaje definido como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3) \quad \text{o} \quad \%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (4)$$

Mientras la absorbancia se define como:

$$A = -\log_{10} T \quad (5)$$

La ecuación Lambert –Beer – Bouguer:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (6)$$

α = Coeficiente de absorción (cm^{-1})

d = espesor de la película (cm)

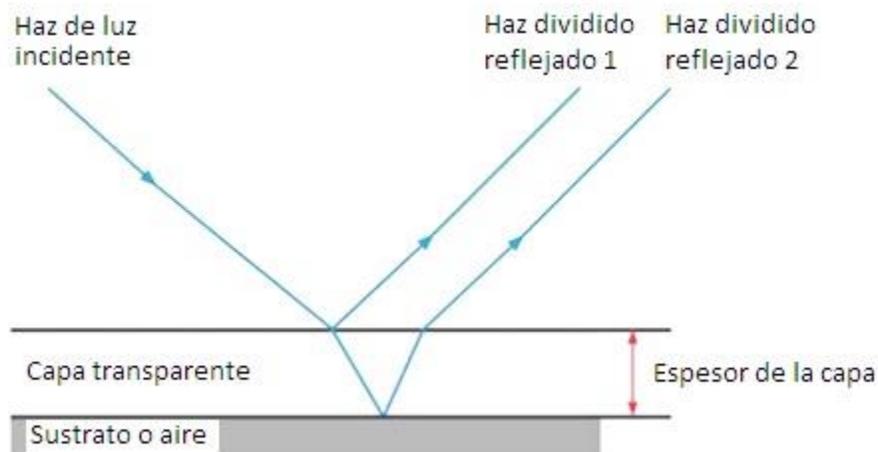


Figura 19. Modelo de interferencia para determinar el espesor de la capa [51].

La reflexión de la luz en las interfaces aire-película y película-sustrato produce un espectro de interferencia a partir del cual se calcula el espesor de la misma. El espectro de interferencia producido depende de la longitud de la trayectoria geométrica y del índice de

refracción. Se calcula el espesor de la capa óptica, el cual es el producto del espesor geométrico de la capa y el índice de refracción.

$$d = \frac{m \frac{\lambda_2 \lambda_1}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \quad (7)$$

d = espesor

m = Número de interferencia máxima después del orden cero

n = índice de refracción de la muestra

θ = ángulo de reflectancia usado

λ_1 = Longitud de onda de la interferencia máxima del orden cero

λ_2 = Longitud de onda de la segunda interferencia máxima ($\lambda_2 > \lambda_1$)

En la Figura 20 se ejemplifica el espectro de transmitancia de una película delgada sobre un sustrato transparente.

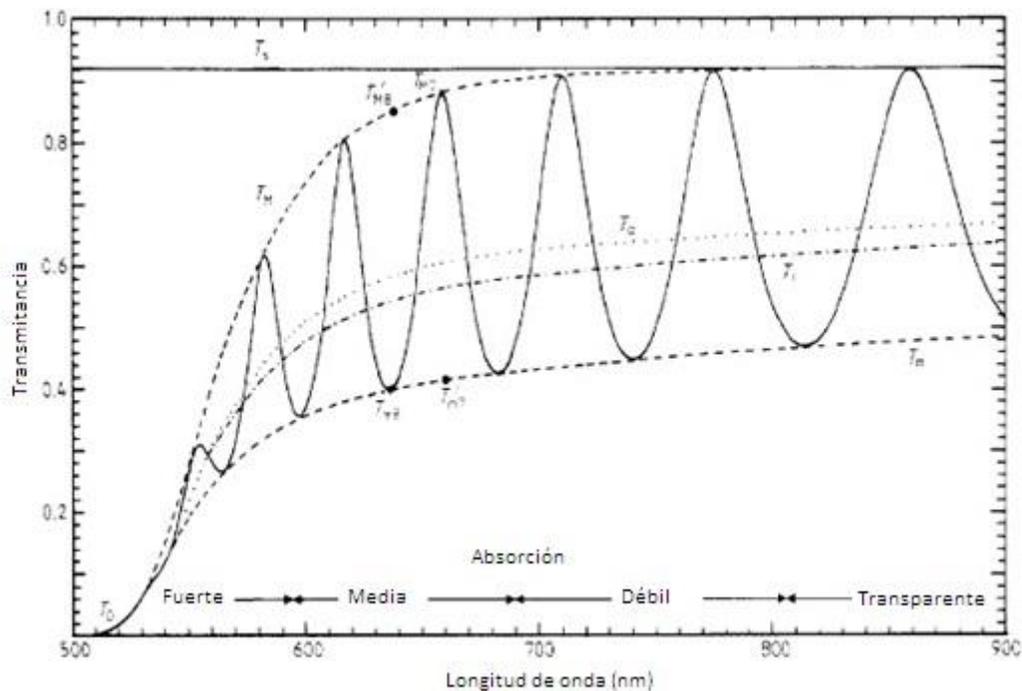


Figura 20. Espectro de transmisión simulado (curva llena) para una película de 1 μm de silicio amorfo en un sustrato de vidrio finito con transmisión T_s [52].

El espectro se divide aproximadamente en tres regiones. La primera región es transparente, el coeficiente de absorción (α) es cero y la transmitancia sólo está influida por n y d a través de múltiples reflexiones. En la región de absorción intermedia, la transmitancia comienza a

disminuir como consecuencia de la absorción α . En la región de máxima absorción, la transmitancia disminuye drásticamente a cero.

Si el espesor d es uniforme, los efectos de interferencia dan lugar al espectro mostrado en la curva llena de la figura 20. La ecuación básica para las franjas de interferencia es:

$$2nd = m\lambda \quad (8)$$

Donde m es un número entero para la máxima interferencia y un número semi entero para la mínima interferencia.

5.1.1 Determinación del espesor d .

Si n es el índice de refracción del material y λ_1 y λ_2 adyacentes máximas (o mínimas), de la ecuación 8, el espesor está dado por:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (9)$$

Esta ecuación es sensible a errores en n , y no es precisa. El valor promedio de d se utiliza con un valor de n inicial para determinar los números de orden de los extremos de la ecuación 8. Al tomar los valores enteros o semi enteros de m para cada par de λ y calculando el espesor d de la ecuación 8 se da un incremento en la precisión. Debe tomarse el conjunto de valores que den la menor dispersión en d . También se puede tomar el valor promedio del espesor. Este procedimiento para determinar el espesor de las películas se realizó usando el software Spectra Manager II para Windows XP. El índice de refracción del ZnO que se empleó se obtuvo de la literatura y es $n = 2$ [53].

5.1.2. Instrumentación.

El conocer la transmitancia del ZnO es importante, lo que se busca es que el material sea de transparencia alta, es decir, que la mayoría de la luz visible procedente del sol atraviese el material mientras se minimizan los fenómenos de absorción y reflexión de la luz para poder aprovechar al máximo la energía solar.

El espectrofotómetro utilizado para la determinación de la transmitancia es un equipo modelo V – 630 marca JASCO. Los componentes básicos del espectrofotómetro se enumeran a continuación.

1. Fuente de radiación, la que debe ser continua en la zona del espectro, de intensidad elevada y constante con la longitud de onda. Se basa en la emisión de radiación por efecto de la temperatura. En este caso se trata de una lámpara de filamento de tungsteno halógena y una lámpara de deuterio (fuente de descarga) con cambio seleccionable entre 330 y 350 nm. Los electrodos aplican una descarga eléctrica, que excita las partículas de gas y cuando estas regresan al estado fundamental emiten luz ultravioleta.

2. Filtros y monocromadores, son sistemas que seleccionan un haz de radiación con un intervalo de longitudes de onda estrecho. El monocromador del espectrofotómetro es de

montaje Rowland modificado con red de difracción holográfica cóncava de 1200 líneas/mm. Los monocromadores se caracterizan por producir un haz de gran pureza espectral y por variar la longitud de onda de la radiación de forma continua y en un intervalo amplio. Los componentes básicos de un monocromador son: rendija de entrada, la que selecciona un haz de radiación policromática entrante; un elemento dispersante (prisma o red), que separa la radiación en sus longitudes de onda individuales, y una rendija de salida, la que aísla la banda espectral deseada. La resolución espectral de las mediciones en este trabajo fue de 1 nm.

3. Los detectores, son transductores que convierten la radiación electromagnética en una corriente o voltaje que posteriormente es amplificada y cuantificada. En el espectrofotómetro los detectores son fotodiodos de silicio, los que consisten en una unión semiconductor p-n. Cuando un fotón impacta en el diodo, los electrones llegan hasta la banda de conducción, donde actúan como portadores de carga, de esta forma la corriente generada es proporcional a la intensidad de luz incidente.

El espectrofotómetro es de doble haz, esto quiere decir que la radiación proveniente de la fuente se divide en dos haces mediante un sistema de espejos. Uno se dirige al blanco y otro a la muestra. Estos equipos tienen la ventaja de que cualquier variación en la intensidad de la fuente, eficiencia de la red, sensibilidad del detector, entre otros, afecta a los dos haces simultáneamente, por lo que la relación entre sus intensidades permanece constante.

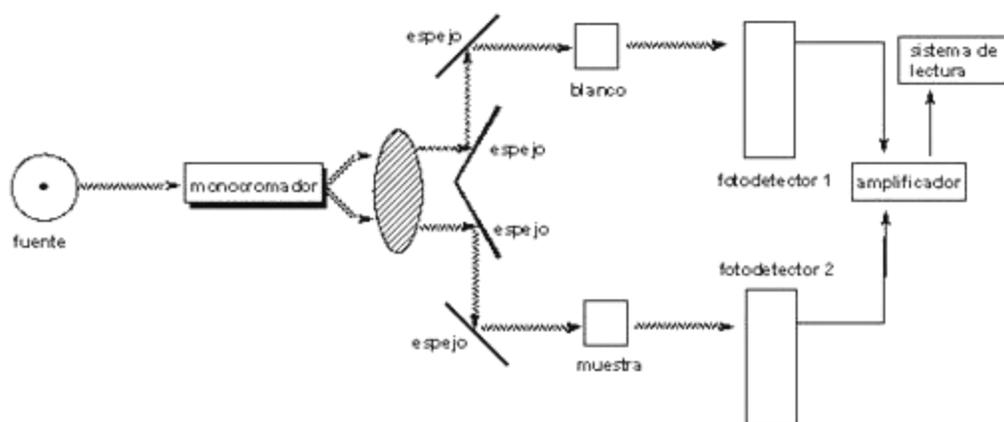


Figura 21. Esquema de un espectrofotómetro de haz doble.

5.1.3. Determinación del promedio de transmitancia y su incertidumbre.

Para obtener el porcentaje de transmitancia promedio (%T) se realizó un ajuste lineal al espectro de transmitancia en el intervalo de 400 a 750 nm, el cual corresponde a la parte del espectro visible. La transmitancia promedio se tomó a partir de un punto central del %T, correspondiente a 575 nm. La incertidumbre de este valor se obtuvo a partir de una desviación estándar de los valores máximos o mínimos en el intervalo de 400 a 750 nm, con el %T del punto medio. Este procedimiento se eligió para caracterizar la transmitancia

de las películas de ZnO , tomando en cuenta los efectos de interferencia en el intervalo visible.

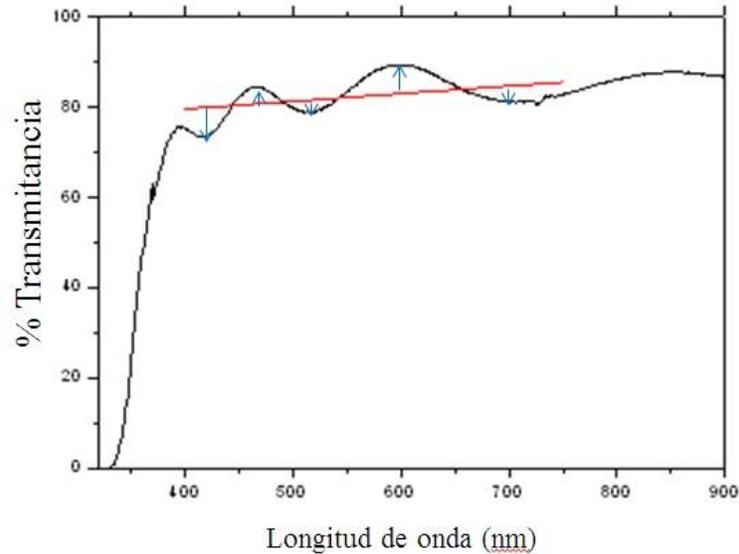


Figura 22. Ejemplo del ajuste lineal realizado al espectro de transmitancia para la determinación de la transmitancia promedio y su incertidumbre.

5.1.4. Modelo de Tauc y determinación de la energía de la brecha de banda.

El modelo de Tauc es útil para determinar las propiedades de absorción en un semiconductor amorfo o policristalino, para las cuales se debe determinar la respuesta del semiconductor a la radiación electromagnética. Asumiendo una onda plana para la luz y un semiconductor de brecha de banda directa como el ZnO , el fotón tiene un momento q pequeño en comparación con un vector de onda típico en la primera zona de Brillouin³ del sólido. Por lo tanto las transiciones ópticas son casi verticales en el espacio k , el valor inicial y final para k es casi el mismo. Para este tipo de transiciones, dado que son exactamente verticales, o bien, directas, es posible definir la velocidad de transición por unidad de volumen, la cual multiplicada por la energía del fotón $\hbar\omega$, representa la pérdida de potencia de la luz incidente, debido a la absorción por unidad de volumen. La intensidad entrante está dada por:

$$I = \frac{\epsilon_0}{2} c n |F_E|^2 \quad (10)$$

³ La zona de Brillouin es unívocamente definida por una celda primitiva en la red recíproca en el dominio de frecuencias. Su importancia radica en la descripción de las ondas que se propagan en un medio periódico y que ser descritas a partir de ondas de Bloch dentro de la zona de Brillouin. El volumen definido por la primera zona de Brillouin se determina tomando las superficies a la misma distancia entre un elemento de la red y sus vecinos. Otra definición es un conjunto de puntos en el espacio recíproco que pueden ser alcanzados sin cruzar ningún plano de Bragg.

Donde n es el índice de refracción, F_E es la fuerza del campo eléctrico (C) y ϵ_0 es el coeficiente de permitividad al vacío que es igual a $8.8542 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$. La pérdida de potencia $R \times \hbar\omega$ está dada por el cambio en la intensidad:

$$\frac{c}{n_r} R \times \hbar\omega = -\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n_r} \alpha I \quad (11)$$

Por lo que el coeficiente de absorción se expresa como: $\alpha(\hbar\omega) = \frac{\hbar\omega}{I} R(\hbar\omega)$ (12)

Para semiconductores con una energía fundamental de brecha directa, como es el caso del ZnO , las transiciones ópticas ocurren cerca del centro de la zona de Brillouin. Asumiendo una dispersión parabólica y considerando la masa efectiva reducida de las bandas de valencia y conducción, el coeficiente de absorción se reescribe como [54]:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_G} \quad (13)$$

Lo cual significa que para los semiconductores, en tres dimensiones, de brecha directa, la absorción se intensifica con el incremento en la raíz cuadrada de $\hbar\omega - E_G$.

La energía de la brecha de banda E_G , separa la banda de conducción de la banda de valencia y dependiendo de su separación el material será conductor, semiconductor o aislante. Así mismo este parámetro es lo que hace que el ZnO sea transparente en la región espectral del visible, por tanto es importante determinar que la energía de la brecha banda tenga un valor, aproximado, al valor del ZnO puro (3.3 eV) para que la transmitancia no se vea afectada.

El cálculo de la energía E_G experimentalmente, se realizó con la ley Lambert – Beer – Brouger (ecuación 6) para obtener el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{\%T}\right) \quad (14)$$

Donde el %T corresponde a cada uno de los valores del espectro de transmitancia obtenido del espectrofotómetro.

Para calcular la energía (en eV) de esta brecha de banda, la cual tiene una longitud de onda asociada a ella (longitud de onda del salto energético o λ_c), la podemos relacionar a través de las ecuaciones 1 y 2. Substituyendo se tiene: $E = \frac{hc}{\lambda}$. Donde $c = 3 \times 10^8 \frac{m}{s}$ corresponde a la velocidad de la luz y $h = 6.62 \times 10^{-34} J \cdot s$ a la constante de Planck:

$$E = \frac{1240 \frac{eV}{nm}}{\lambda} \quad (15)$$

λ se da en nm (corresponde a la longitud de onda del espectro de transmitancia). Al graficar $(\alpha E)^2$ contra la energía (figura 23) se hace un ajuste lineal y obtenemos el valor de la energía de la brecha de banda.

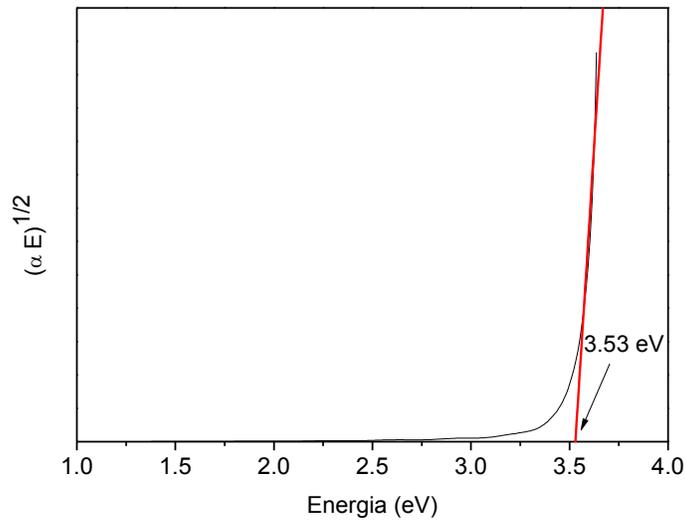


Figura 23. Ejemplo de la gráfica obtenida y el correspondiente ajuste lineal realizado para la obtención de la energía de la brecha de banda.

5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción se debe esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Considerando un haz 1 de rayos X polarizado, con la finalidad de dibujar el vector de campo eléctrico E siempre en un plano (figura 24), que viaja de izquierda a derecha. Suponga que este haz está compuesto de dos partes iguales, haces 2 y 3, los cuales son de la mitad de la amplitud del haz 1. Estos dos haces en el frente de onda AA' están completamente en fase, es decir, sus vectores de campo eléctrico tienen la misma magnitud y dirección en el mismo instante en cualquier punto de x medido a lo largo de la dirección de propagación de la onda. Un frente de onda es una superficie perpendicular a su dirección de propagación.

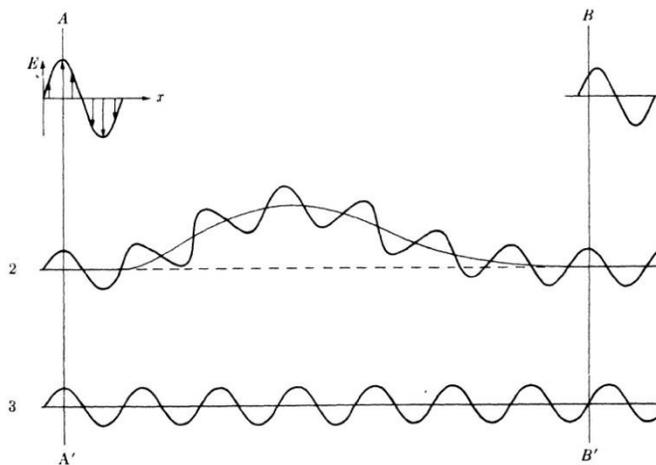


Figura 24. Efecto de la diferencia de caminos en la fase relativa [55].

Si el haz 3 continua en línea recta, entonces el haz 2 es desviado en un camino curvo antes de reunirse con el rayo 3, en el frente de onda BB' el vector de campo eléctrico del haz 2 tiene su valor máximo en el instante en que el vector de campo eléctrico del haz 3 es cero. Entonces los dos rayos están fuera de fase [55], concluir que:

- 1) Las diferencias en la longitud de caminos producen un cambio en la amplitud.
- 2) La introducción de diferencia de fases produce un cambio en la amplitud.

Entre mayor sea la diferencia de caminos, mayor será la diferencia en la fase, ya que la diferencia de caminos, medida en longitudes de onda, es exactamente igual a la diferencia de fase, medida también en longitudes de onda.

El campo eléctrico oscilante de una onda de luz interactuará con los electrones en la materia causando dispersión coherente. Las ondas dispersadas de dos objetos se expandirán en el espacio hasta que interaccionen una con otra, produciendo interferencia constructiva en ciertos ángulos e interferencia destructiva en otros, dependiendo de la distancia entre los dispersores y las longitudes de onda de la radiación. La interferencia constructiva, concertada cuando hay un arreglo periódico de objetos, de cada radiación de dispersión coherente, en ángulos específicos, se llama difracción. Dado que un cristal tiene muchas relaciones periódicas en tres dimensiones entre los átomos que lo componen, el cristal difracta una onda monocromática en un número determinado de direcciones en el espacio tridimensional. Los ángulos de difracción dependerán únicamente de las diferentes relaciones periódicas entre los átomos que constituyen el cristal.

La ley de Bragg es una manera de entender y predecir el fenómeno de difracción de un cristal:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (16)$$

n = Número entero

d = Distancia (m)

θ = Ángulo de Bragg (°)

De hecho, todas las ondas que penetren internamente en el cristal tendrán también un retardo de fase de un múltiplo de número entero de longitudes de onda, entonces todas las ondas emergentes en el ángulo de Bragg estarán en fase. En la ley de Bragg se asume que los rayos incidentes están en fase y son reflejados desde planos atómicos (figura 25).

El patrón de difracción de rayos X representa las posiciones de las posibles difracciones máximas y cómo están relacionadas con el tamaño y la forma de la celda unitaria. La intensidad disminuye de izquierda a derecha porque los planos más profundos dispersan menos.

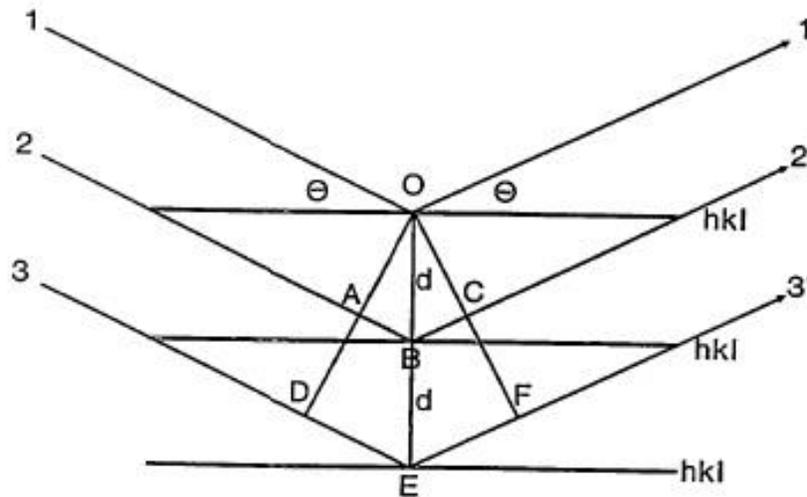


Figura 25. La ley de Bragg puede verse surgir fácilmente de una analogía óptica a los planos cristalográficos reflejando los rayos X [56].

Las mediciones de DRX en este trabajo se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance, con una lámpara de cobre (Cu) y cuya longitud de onda es 0.154 nm. El propósito de emplear la DRX es identificar la estructura cristalina del ZnO , saber si hay fases pertenecientes a otros compuestos presentes en la muestra, determinar la posible orientación preferencial de crecimiento de los cristales, y observar las tendencias y cambios existentes en la orientación mediante la variación de los picos de difracción debido al incremento del elemento dopante aluminio en las películas delgadas [35].

5.2.1. Distorsiones anisotrópicas del patrón de difracción de muestras policristalinas.

Existen varias razones por las cuales la intensidad relativa de una línea en un patrón de difracción difiere respecto a la intensidad relativa de una línea en otro patrón. Principalmente son 3 cosas las que pueden afectar las líneas de difracción de zonas cristalográficas particulares. Una es la tensión. Si las celdas unitarias están tensionadas uniformemente las líneas de difracción se desplazarán, pero si las celdas unitarias están tensionadas de manera no uniforme, las líneas de difracción se ensancharán. Un cristalito comprende un número de celdas agrupadas sistemáticamente juntas para formar un dominio de difracción coherente. Si las celdas no son idénticas y muestran variación en las posiciones atómicas destruyendo el orden de largo alcance, el material se denomina amorfo. Si las celdas individuales están ordenadas completamente, la muestra es denominada cristalina. La muestra está conformada por un gran número de cristalitos. El arreglo ideal de los cristalitos individuales en la muestra para propósitos de difracción es que ellos estén completamente al azar. Donde los cristalitos adopten alguna orientación particular, se dice que la muestra ha sufrido una orientación preferencial [56].

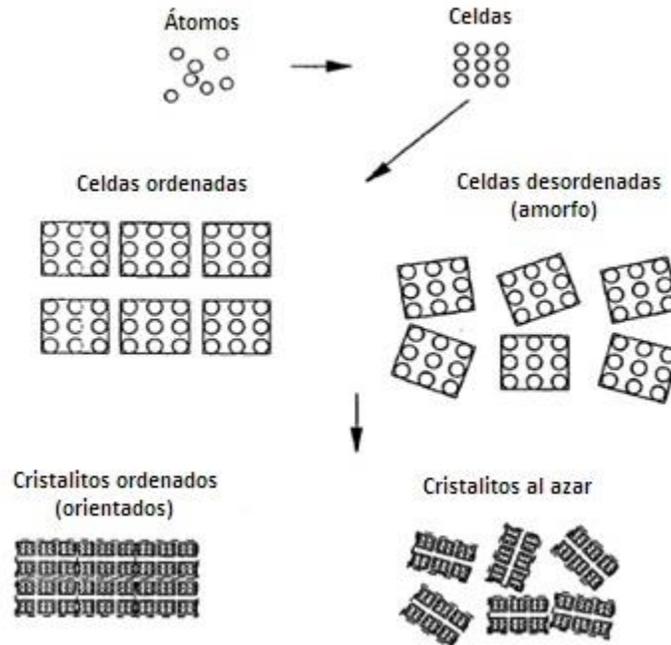


Figura 26. El arreglo estructural de los sólidos [56].

5.2.1.1. Tamaño del cristalito.

Cuando ocurre una difracción, la distancia de la longitud de camino entre planos adyacentes debe ser exactamente igual a un número entero de longitudes de onda (figura 25). Los triángulos similares de planos inferiores debe ser también un múltiplo entero de λ . Si el ángulo de incidencia θ está ajustado de manera que la distancia de la longitud de caminos ABC se vuelva 0.5λ , entonces DEF será 1.0λ . Así, en cada par de planos, uno cancela exactamente la dispersión del otro. Esto significa que la difracción no se observa. Cuando se consideran todos los planos de todas las celdas unitarias, se verá que no ocurrirá dispersión neta; esto es, habrá otra celda unitaria en algún lugar dentro del cristal que exactamente cancelará la dispersión de cualquier otra celda excepto exactamente en el ángulo de Bragg donde todas las dispersiones están en fase. Si el cristal es de tamaño de 1000 \AA , entonces los planos necesitados para cancelar la dispersión de otros no estarán presentes, por ejemplo, el plano (100) con una distancia ABC de 1.0001λ , y el plano 5001 que cancela su dispersión. Así el pico de difracción comienza a mostrar intensidad a menor θ y termina a mayor θ que el ángulo de Bragg. Ésta es la fuente de ensanchamiento de tamaño de partícula de las líneas de difracción. El ensanchamiento observado se utiliza para determinar el tamaño de los cristalitos menores a $1 \mu\text{m}$ en los materiales. Los cristalitos mayores a $1 \mu\text{m}$ tienen planos suficientes que permiten al pico de difracción mostrar su ancho inherente (el ancho dictado por el principio de incertidumbre), adicionalmente a la ampliación por efectos instrumentales, sin contribución de tamaño ampliado.

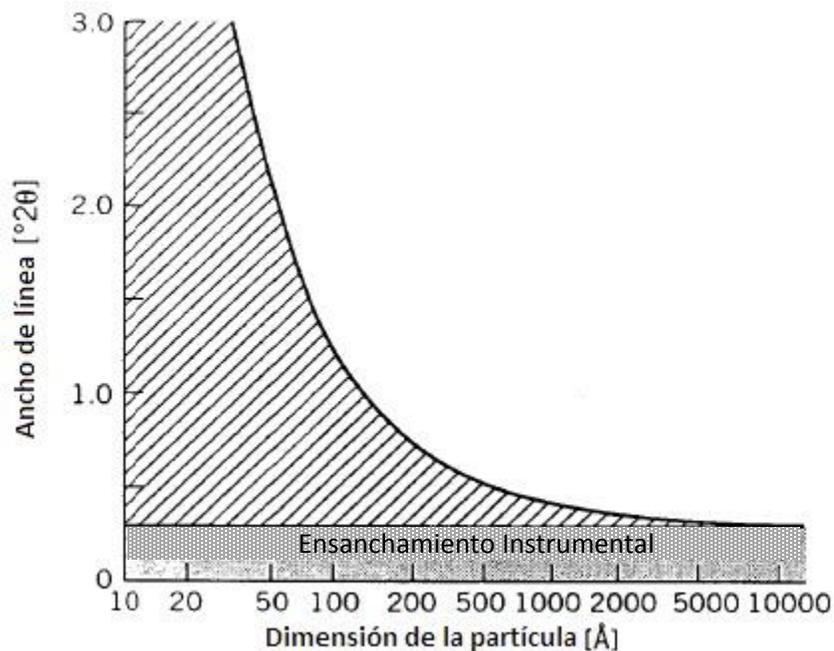


Figura 27. Ancho de línea como función de la dimensión de partícula [56].

El ensanchamiento de tamaño de los cristalitas (β_{τ}) de un pico se relaciona con la dimensión media de los cristalitas (τ) por medio de la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau} \cos \theta} \quad (17) \quad \text{Donde:}$$

β_{τ} = Ensanchamiento de la línea debido al efecto de cristalitas pequeños. Aquí β_{τ} está dada por $(B - b)$, B es el ensanchamiento de la línea de difracción observada en su intensidad media máxima, y b es el ensanchamiento instrumental o amplitud de pico de una muestra que no exhibe ensanchamiento más allá de la anchura de pico inherente instrumental.

K = es el llamado factor de forma, que usualmente toma un valor de 0.9.

En la figura 27 se muestra en gráfica el ancho de la línea como función de la dimensión de la partícula. Abajo se 10000 Å (1 μm) se observa que la anchura de la línea se vuelve más amplia que el inherente ensanchamiento instrumental. Es aquí donde la suposición de que la altura del pico de una línea de difracción es proporcional a su área integrada, ya no es válida [56].

5.2.1.2. Tensiones residuales.

La tensión en un material puede producir dos tipos de efectos en los patrones de difracción. Si la tensión es compresiva o extensible uniformemente, se le denomina macrotensión y las distancias en la celda unitaria se volverán ya sea más pequeñas o más grandes, respectivamente. Esto se observa como un cambio en la localización de los picos de difracción. Estas macrotensiones se miden mediante un análisis de los parámetros de red [56].

Las microtensiones se producen por una distribución tanto de fuerzas extensibles como compresivas, y el resultado en los perfiles de difracción será el ensanchamiento con respecto a su posición original. Tanto los efectos del tamaño como la tensión de ensanchamiento normalmente producen un ensanchamiento simétrico. La asimetría observada en los perfiles de difracción usualmente se debe a los efectos instrumentales o a los gradientes de profundidad en composición o tensión. La microtensión en los cristalitas se origina de varias fuentes: dislocaciones (la fuente más importante), sitios vacantes, planos de corte, expansiones y contracciones térmicas. Cualquiera que sea la causa de la tensión residual en los cristalitas, su efecto causará una distribución de los valores alrededor de lo normal, sin tensión o valor macro tensionado d.

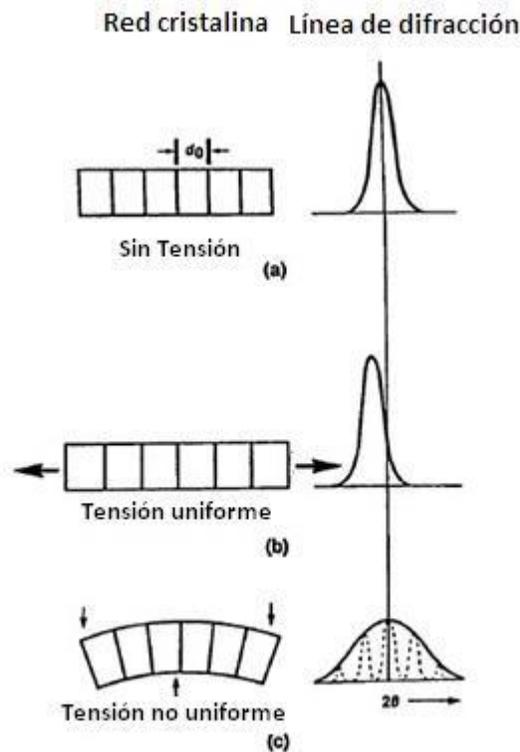


Figura 28. Valores d de tensión de expansión y contracción [56].

El efecto total de la tensión es doblar las filas de celdas en un arco. Ya que las celdas permanecen en contacto estas se distorsionan en forma de cuña (figura 28). Mientras el promedio de espacio d permanece constante, el promedio de espacio d en el fondo de la cuña es menor que el valor promedio, y el promedio de espacio d en la superficie de la cuña es mayor que el promedio. Así, ahora hay un intervalo de valores d con un intervalo equivalente de valores 2θ y un ensanchamiento de la línea de difracción.

El ensanchamiento en un pico está relacionado con la tensión residual mediante la ecuación:

$$\beta_{\epsilon} = 4\epsilon \tan\theta \quad (18)$$

Con esto, β_τ y β_ε (ambos en radianes) son el ensanchamiento adicional de un pico de difracción observado (más allá de la amplitud inherente instrumental) causado por el tamaño finito de cristal y la tensión, respectivamente. El hecho es que el ensanchamiento inducido por tensión en los picos de difracción sigue una función $\tan\theta$ mientras que el ensanchamiento del tamaño de los cristallitos tiene una dependencia $\frac{1}{\cos\theta}$ lo que nos permite separar estos efectos.

5.3. Determinación de la resistividad.

La resistividad (ρ) de un semiconductor es importante tanto para materiales iniciales como para dispositivos semiconductores. La resistividad para los dispositivos contribuye a la resistencia, capacitancia, y voltaje de umbral. La resistividad depende de las densidades de electrones libres y de huecos n y p , y de las movilidades de electrones y huecos μ_n y μ_p de acuerdo con la ecuación:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (19)$$

La resistividad se calcula a partir de las densidades de portadores y movilidades medidas. Las densidades de portadores y movilidades normalmente no se conocen, por lo tanto recurrimos a una técnica de medición alternativa. Estas técnicas van desde sin contacto, a través de las técnicas de contacto temporal y hasta las de contacto permanente [57].

5.3.1. Técnica de cuatro puntas (Four – point probe).

La técnica de cuatro puntas es un método común para medir la resistividad en un semiconductor. Es un método absoluto que no requiere estándares calibrados. De hecho, este método se utiliza para proveer estándares para otras mediciones de resistividad, donde la geometría de los electrodos o de la muestra afectan la determinación de la resistencia eléctrica del sistema.

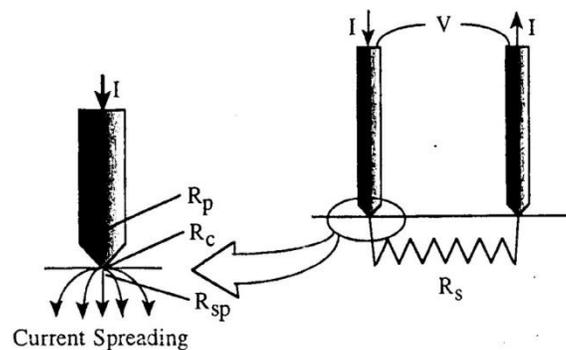


Figura 29. Arreglo de las dos puntas mostrando la resistencia de la punta R_p , la resistencia de contacto R_c , la resistencia a la difusión R_{sp} y la resistencia del semiconductor R_s [57].

La técnica de dos puntas parecería ser más sencilla de implementar debido a que sólo se necesita manipular dos puntas, sin embargo, la interpretación de la información medida es complicada. De la figura 29 la resistencia total R_T entre las dos puntas es [57]:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad (20)$$

Donde R_p es la resistencia de la punta, R_c es la resistencia del contacto en cada punta metálica/contacto semiconductor, R_{sp} es la resistencia a la difusión en cada punta y R_s es la resistencia del semiconductor. Se supone que R_c y R_{sp} son iguales en los dos contactos. La resistencia del contacto surge de la punta de metal en contacto con el semiconductor. La resistencia a la propagación representa la resistencia encontrada por la corriente cuando fluye de una punta de metal pequeña al semiconductor y del semiconductor a la punta. R_{sp} es una medida de la resistividad porque para las cuatro puntas $R_{sp} \gg R_s$. Ni R_c ni R_{sp} pueden medirse por separado ni calcularse precisamente por un contacto de punta mecánica, por tanto ρ no es extraída precisamente de la resistencia total. R_p puede determinarse por separado mediante cortocircuito en las dos puntas y midiendo la resistencia [57]. Una solución a este dilema es el uso de cuatro puntas. Dos puntas transportan la corriente y las otras dos puntas detectan el voltaje. Las puntas por lo general son colineales, arreglo en línea, con el mismo espacio entre ellas como se muestra en la figura 30 [57] aunque también son posibles otras configuraciones de puntas.

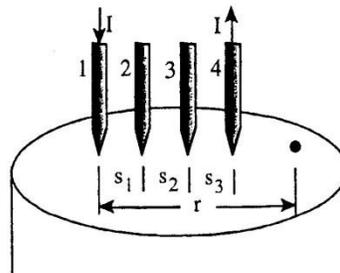


Figura 30. Un sistema colineal de cuatro puntas [57].

El uso de las cuatro puntas tiene una ventaja importante sobre las dos puntas. Aunque las dos puntas transportadoras de corriente aún estén en contacto y tengan resistencia a la difusión asociada a ellas, esto no ocurre para las dos puntas de voltaje, porque éste se mide tanto con un potenciómetro, que no consume corriente en absoluto, o con un voltímetro de alta impedancia, que consume muy poca corriente. Las resistencias parásitas R_c , R_p y R_{sp} son mínimas en cualquier caso porque las caídas de voltaje a través de ellas son despreciables debido a corrientes pequeñas que fluyen a través de ellas. Las técnicas de medición de cuatro puntas se denominan como técnicas Kelvin [57].

Para derivar la expresión de la resistividad de las cuatro puntas debemos considerar la corriente I entrando a través de la punta 1 y saliendo a través de la punta 4. El potencial V a una distancia r de un electrodo que lleva una corriente I en un material de resistividad ρ está dado por:

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (21)$$

Las cuatro puntas descansan en un medio semi infinito, con una corriente entrando por la punta 1 y saliendo por la punta 4, el voltaje V_0 , medido con respecto al potencial de referencia cero se convierte en:

$$V_0 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (22)$$

Donde r_1 y r_4 son las distancias de las puntas 1 y 4, respectivamente. El signo menos representa la corriente saliendo a través de la punta 4. Para los espacios en las puntas s_1 , s_2 y s_3 el voltaje en la punta 2 es:

$$V_0 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} \right) \quad (23)$$

y en la punta 3 es:

$$V_0 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (24)$$

El voltaje total medido $V = V_2 - V_3$ se convierte en:

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_1+s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (25)$$

y despejando:

$$\rho = \frac{\frac{2\pi V}{I}}{\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_1+s_2} + \frac{1}{s_3}} \quad (26)$$

Donde el parámetro de interés del semiconductor es la resistividad ρ , usualmente expresada en unidades de $\Omega \cdot \text{cm}$, con el voltaje medido en V, la corriente en A y la distancia en cm. Para la mayoría de las pruebas de cuatro puntas, los espacios entre las puntas (s) son iguales, lo que se reduce la ecuación a:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad (27)$$

Los radios típicos de la punta son de 30 a 500 μm y el intervalo de espacios de las puntas van desde 0.5 a 1.5 mm. El espaciamiento varía para diferentes diámetros de muestra y espesor. Para $s = 1.588 \text{ mm} = 62.5 \text{ mils}$, $2\pi s$ es la unidad y ρ se simplifica a $\rho = \frac{V}{I}$. Otro espaciamiento comúnmente usado es de $s = 0.635 \text{ mm} = 25 \text{ mils}$.

En el caso de que el semiconductor no sea semi infinito en medida ya sea en las dimensiones lateral o vertical, la ecuación $\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right)$ debe corregirse para geometrías finitas. Para una muestra de forma arbitraria, la resistividad está dada por:

$$\rho = 2\pi s F \left(\frac{V}{I} \right) \quad (28)$$

Donde F es el factor de corrección que depende de la geometría de la muestra. F corrige para la localización de las puntas cerca de los bordes de la muestra, el espesor de la muestra, diámetro de la muestra, colocación de las puntas y temperatura de la muestra. Usualmente es un producto de varios factores de corrección independientes. Para espesores de muestras mayores que el espaciamiento de las puntas, la muestra, independientemente de los factores de corrección contenidos en F, no se ajusta debido a las interacciones entre el espesor y los efectos de borde. Afortunadamente, el espesor de la muestra es generalmente menor que el espaciamiento entre las puntas, y los factores de corrección se pueden calcular independientemente.

5.3.2. Tratamiento de datos usando la técnica de cuatro puntas.

Para medir la resistencia se empleó un equipo de cuatro puntas colineares con un electrómetro programable y una fuente tensión/corriente marca KEITHLEY, la corriente eléctrica se ajustó a 1 mA mientras el voltaje obtenido se utilizó para calcular la resistencia según la ley de Ohm:

$$V = IR \quad (29)$$

Donde V es el voltaje (V), I es la intensidad de corriente (A) y R es la resistencia (Ω).

Se realizaron tres mediciones del voltaje en diferentes áreas de la película evitando los bordes de la misma para respetar la hipótesis de que el semiconductor es infinito (expuesta anteriormente). Igualmente, hay que considerar el factor geométrico asociado a la medición de muestra. En este trabajo es de 4.53. Este factor engloba el acomodo de las puntas (colineares), separadas 1mm y está dado ya por el fabricante, con lo cual la ecuación resultante para la resistencia laminar es:

$$R_{\square} = 4.53R \quad (30)$$

Donde R_{\square} es la resistencia laminar ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). Dado que las películas delgadas caracterizadas por la técnica de cuatro puntas tienen espesor del orden de los nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y dado que se evitó medir cerca de los bordes de la muestra, las correcciones para la localización de las puntas cerca de los bordes, el espesor, diámetro y temperatura de la muestra se pueden aproximar a 1 con lo cual la ecuación de la resistencia laminar se simplifica a la ecuación 30.

La resistencia laminar promedio se obtuvo de cada uno de los valores de resistencia medidos. Con el espesor promedio de la película se determinó la resistividad promedio, la cual está determinada por la ecuación:

$$\rho = \frac{R_{\square}}{d} \quad (31)$$

Donde ρ es la resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$), y d es el espesor promedio de la película (cm). La resistividad es una propiedad intrínseca del material y a diferencia de R y R_{\square} no depende de la geometría del mismo. El promedio del espesor se obtiene de los valores calculados

por transmitancia UV-vis a partir de los máximos y mínimos de interferencia, y su incertidumbre viene de la desviación estándar de estos dos valores [57].

Para el cálculo de las barras de error se partió de la desviación estándar de los valores de resistencia laminar utilizados para calcular la resistencia laminar promedio. Posteriormente se empleó la ley de propagación de incertidumbres

$$\rho = (R_{\square} \pm \delta R_{\square}) (d \pm \delta d) = R_{\square} d (R_{\square} \delta d + d \delta R_{\square}) \quad (32)$$

5.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

5.4.1. Partes del microscopio electrónico de barrido.

5.4.1.1. Lentes de electrones que producen un pequeño punto.

La columna de electrones consiste de un cañón de electrones y dos o más lentes de electrones, operando al vacío. El cañón produce una fuente de electrones y los acelera a una energía en el intervalo de 1 – 40 keV. El diámetro del haz producido mediante un cañón de electrones convencional es muy grande para generar una imagen nítida en magnificación alta. Las lentes de electrones se utilizan para reducir el diámetro de esta fuente de electrones y colocar un haz de electrones pequeño y concentrado en la muestra. La mayoría de los microscopios puede generar un haz en la superficie de la muestra con un tamaño de punto menor a 10 nm mientras transportan corriente suficiente para formar una imagen aceptable. En la mayoría de los microscopios el haz de electrones emerge de la última lente a la cámara de la muestra, donde interactúa en la región cercana de la superficie y a una profundidad de aproximadamente 1 μm . Para la formación de una imagen se requiere que el sistema de barrido construya la imagen punto por punto.

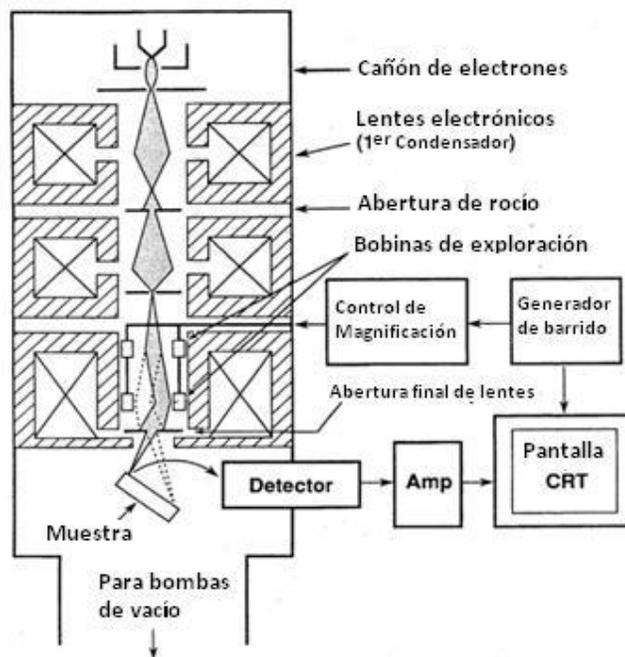


Figura 31. Dibujo esquemático que muestra la columna de electrones, el sistema de deflexión y los detectores de electrones [58].

5.4.1.2. Controles de magnificación del sistema de deflexión.

Para producir contraste en una imagen la señal de intensidad de la interacción haz-muestra debe medirse de punto a punto a través de la superficie de la muestra. El sistema de deflexión barre el haz a lo largo de una línea y luego desplaza la posición de la línea para el barrido siguiente de modo que se genera una trama rectangular tanto en la muestra como en la pantalla de visualización. La magnificación M de la imagen de la muestra es la relación del tamaño lineal de la pantalla de visualización al tamaño lineal de la trama en la muestra. La magnificación incrementada se puede obtener mediante la excitación fuerte de las bobinas de barrido tal que el haz se defleccione una distancia pequeña de la muestra. Así, una trama de $100\ \mu\text{m}$ de amplitud en la muestra se convierte en una imagen de magnificación $1000\times$ cuando la imagen se visualiza en una pantalla de visualización de $10\ \text{cm}$ de amplitud.

5.4.1.3. Detectores de electrones que recogen la señal.

La interacción del haz de electrones con la muestra causa la generación de muchas señales que se utilizan para modular la intensidad de visualización y producir una imagen. Las señales frecuentemente usadas para producir imágenes son los electrones secundarios (secondary electrons o SEs) y los electrones retrodispersados (backscattered electrons o BSEs). Ocurren variaciones en la señal debido al movimiento de haz sobre la superficie de la muestra lo que provee los cambios de intensidades que vemos en la pantalla de visualización como una imagen. Además de SEs y BSEs cualquier otra señal recogida y adecuada puede usarse para formar una imagen en el SEM.

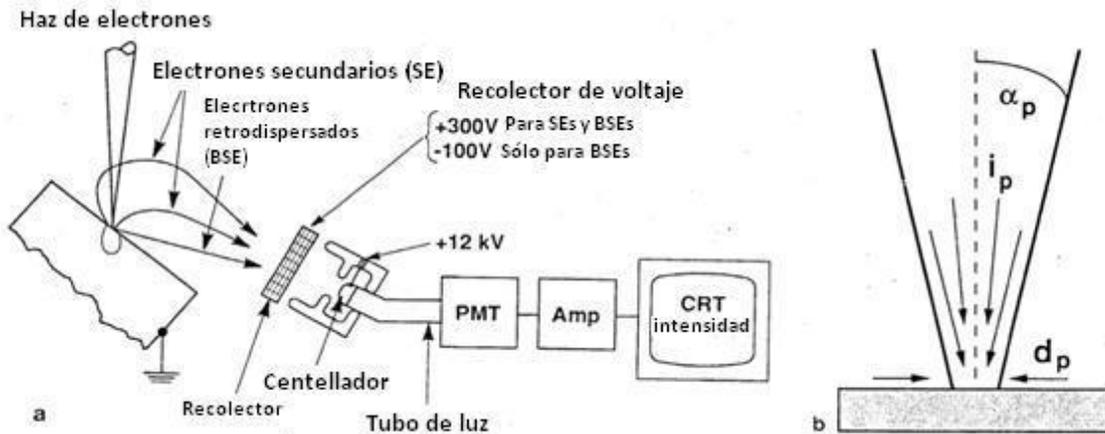


Figura 32. (a) Diagrama de la emisión de los electrones secundarios y retrodispersados y el detector. (b) Diagrama que muestra el punto donde el haz de electrones impacta la muestra. Los tres principales parámetros del haz de electrones son: diámetro d_p , corriente i_p y convergencia α_p [58].

5.4.1.4. La cámara registra la imagen.

La mayoría de los MEB tienen un visualizador mediante una cámara digital que registra las imágenes. En este trabajo se empleó el MEB Jeol JSM – 7600F del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

5.4.2. Espectroscopía de energía dispersiva (Energy – dispersive spectrometry o EDS).

La técnica de EDS se utilizó con la finalidad de cuantificar el porcentaje atómico (%at.) de aluminio que se incorporó en las películas delgadas de ZnO generadas en la segunda parte del desarrollo experimental. La espectroscopía de energía dispersiva hace uso del espectro de rayos X emitidos por una muestra sólida bombardeada con un haz concentrado de electrones para obtener un análisis químico localizado. Todos los elementos a partir del número atómico 4 (Be) hasta el número atómico 92 (U) se detectan en principio, aunque no todos los instrumentos están equipados para los elementos ligeros ($Z < 10$). Esta técnica presenta la ventaja de que la recolección de datos es rápida, su desventaja es la baja resolución de la energía de los picos [1].

EDS emplea un haz de electrones de energía alta. Esta energía arranca los electrones de las capas más internas de los átomos y otros electrones tomarán su lugar con la liberación de energía en forma de rayos X. El análisis cualitativo involucra la identificación de las líneas en el espectro y es bastante sencillo debido a la simplicidad del espectro de rayos X y a que cada elemento posee picos característicos con energías bien conocidas. El análisis cuantitativo (determinación de las concentraciones de los elementos presentes) implica la medición de intensidades de línea para cada elemento en la muestra y para los mismos elementos en los estándares de calibración de composición conocida.

5.4.3. Tratamiento de datos e información del espectro de EDS.

Con la técnica EDS se tomaron tres mediciones de las películas y se obtuvo un promedio para cada una de las muestras. La incertidumbre asociada en la incorporación de Al en la película de ZnO es la desviación estándar de los mismos datos utilizados para calcular el promedio de cada muestra. Esto también provee información representativa de la homogeneidad en composición de la película obtenida.

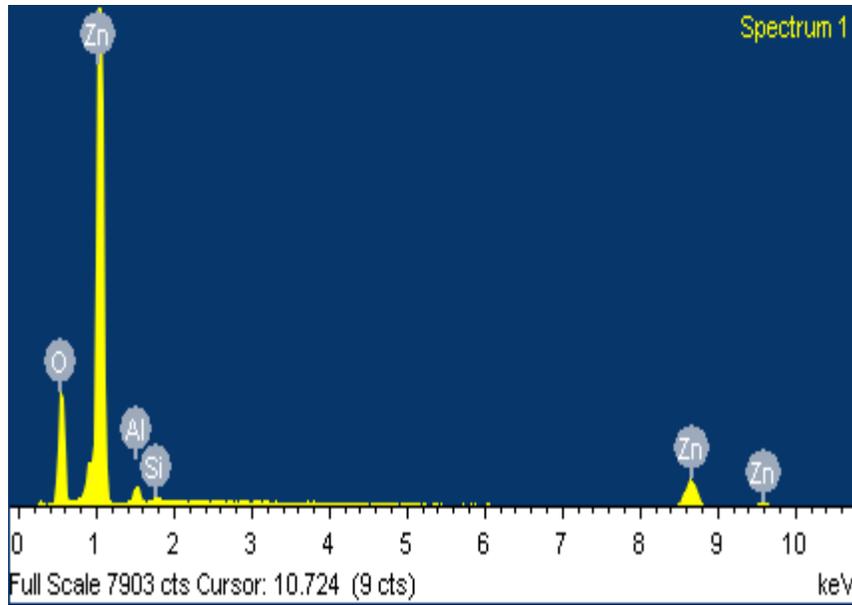


Figura 33. Espectro de EDS obtenido del MEB.

La figura 33 muestra uno de los espectros EDS obtenidos para las películas delgadas. Se cuantifica el contenido de zinc, oxígeno y aluminio en la muestra, también se aprecia silicio procedente de nuestro sustrato debido a la penetrabilidad del haz de electrones y lo delgado de la película. Las señales más intensas (a la izquierda del espectro) corresponden a las excitaciones de electrones de las capas K de los átomos, mientras las señales más débiles (a la derecha del espectro) se deben a excitaciones de electrones de capas externas (L, M,...). Cabe señalar que el oxígeno detectado por este método no corresponde exclusivamente al ZnO , el oxígeno también está asociado al SiO_2 , y se corrobora con la aparición de Si en el espectro.

5.5. Perfilometría.

Para la primera parte de los resultados el espesor de las películas delgadas se determinó utilizando la técnica de perfilometría. El perfilómetro está compuesto por una aguja con una punta fina de diamante, con un radio en el intervalo de $0.5 - 2 \mu m$, la cual presiona la superficie a medir con presión de 50 MPa moviéndose sobre la superficie. El movimiento vertical de la punta es consecuencia de las irregularidades de la superficie. Este movimiento se traduce en diferencias de presión en el otro extremo de la aguja, por medio de un piezoeléctrico se convierten estos cambios de presión en una señal eléctrica que se registra a través de un sistema de cómputo [59]. Tiene las ventajas de que su uso es sencillo y el método se puede aplicar para medir áreas grandes. Las desventajas son que la punta causa daños sobre la superficie de la muestra, además de la poca resolución horizontal determinada por el radio de la punta ($0.5 \mu m$) comparada con la resolución vertical, que alcanza el orden de $0.1 nm$ [60].

6. Resultados y análisis de resultados.

Los resultados de este trabajo se dividen en dos partes. La primera consiste en un estudio para corroborar la homogeneidad y reproducibilidad de las películas delgadas depositadas. Las condiciones de depósito correspondientes a la tabla 5, habían sido, previamente, estudiadas para el crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con aluminio [61]. La segunda parte hace referencia a la optimización del parámetro dopante (aluminio) con la finalidad de encontrar la concentración a la cual este se incorpora en la película como impureza sustitucional contribuyendo a la disminución de la resistividad del material sin afectar su transparencia.

6.1. Homogeneidad y reproducibilidad.

Para corroborar la homogeneidad y la reproducibilidad se hicieron tres series de depósitos diferentes. Las condiciones de depósito se describen en la tabla 5 de la sección de metodología. Las muestras se caracterizaron mediante perfilometría, transmitancia UV – Vis y técnica de cuatro puntas.

6.1.1 Determinación del espesor de las películas.

Los espesores medidos por transmitancia UV – Vis de las tres series (tabla 7) presentan una mayor coherencia entre ellos que los espesores medidos por perfilometría, lo que lleva a una incertidumbre más pequeña y resultados más confiables. La medición del espesor por perfilometría es limitada por el escalón de la película. Localizar el escalón es complicado, dado que el sustrato y la película son transparentes. Además, el escalón no siempre es adecuado por el crecimiento de la película y en vez de tener un escalón de tipo “acantilado” se tiene un escalón tipo “barranco”, esto sin mencionar la rugosidad en la superficie de la película lo que conduce a errores al momento de la medición y diferencias entre las medidas en distintas direcciones para una sola película delgada.

Con la determinación del espesor por transmitancia UV – Vis se evitan los pormenores que acarrea la perfilometría, la única condición es que las gráficas a utilizar para determinar el espesor deben ser como la gráfica mostrada en la figura 22, con máximos y mínimos bien definidos. Si la gráfica no cumple con este requisito medir el espesor de esta manera da como resultado errores. Es por esto que no se reporta la medida del espesor por UV – Vis para la primera muestra de la serie 2, ya que el espesor de esta muestra es muy delgado y no se presentaron franjas de interferencia en el espectro. Otro aspecto importante a considerar es que se tomó un mismo índice de refracción para todas las películas, lo cual no es necesariamente así. Sin embargo, se considera que el error producido por esta determinación es sistemático y permite comparaciones entre muestras. Por lo tanto, para la segunda parte experimental sólo se tomaron en cuenta los espesores medidos por transmitancia UV – Vis ya que la medición por perfilometría es poco reproducible.

Serie 1

Muestra	Espesor con perfilometría (nm)	Espesor con transmitancia UV – vis (nm)	Δ Espesor (nm)
1	426	466	40
2	200	455	255
3	188.5	370	181.5
4	585.5	612	26.5
5	257.5	350	92.5
6	379	454	75
7	470	564	94
8	481.5	609	127.5
9	498.5	595	96.5
10	658.5	854	195.5

Serie 2

Muestra	Espesor con perfilometría (nm)	Espesor con transmitancia UV – vis (nm)	Δ Espesor (nm)
1	169	--	--
2	384.5	230	154.5
3	123	291	168
4	495	391	104
5	406	433	27
6	322.8	552	229.2
7	357.5	591	233.5
8	394.1	612	217.9
9	450.5	701	250.5
10	500.3	630	129.7

Serie 3

Muestra	Espesor con perfilometría (nm)	Espesor con transmitancia UV – vis (nm)	Δ Espesor (nm)
1	81.8	329	247.2
2	142.2	334	191.8
3	188.7	466	277.3
4	87	531	444
5	468.5	581	113

Tabla 7. Comparación entre los espesores determinados mediante perfilometría y los espesores determinados mediante UV – Vis para la primera parte de los resultados.

6.1.2. Caracterización por transmitancia UV – Vis.

Las gráficas obtenidas a partir de la información del espectro de transmitancia UV – Vis se muestran en la figura 34.

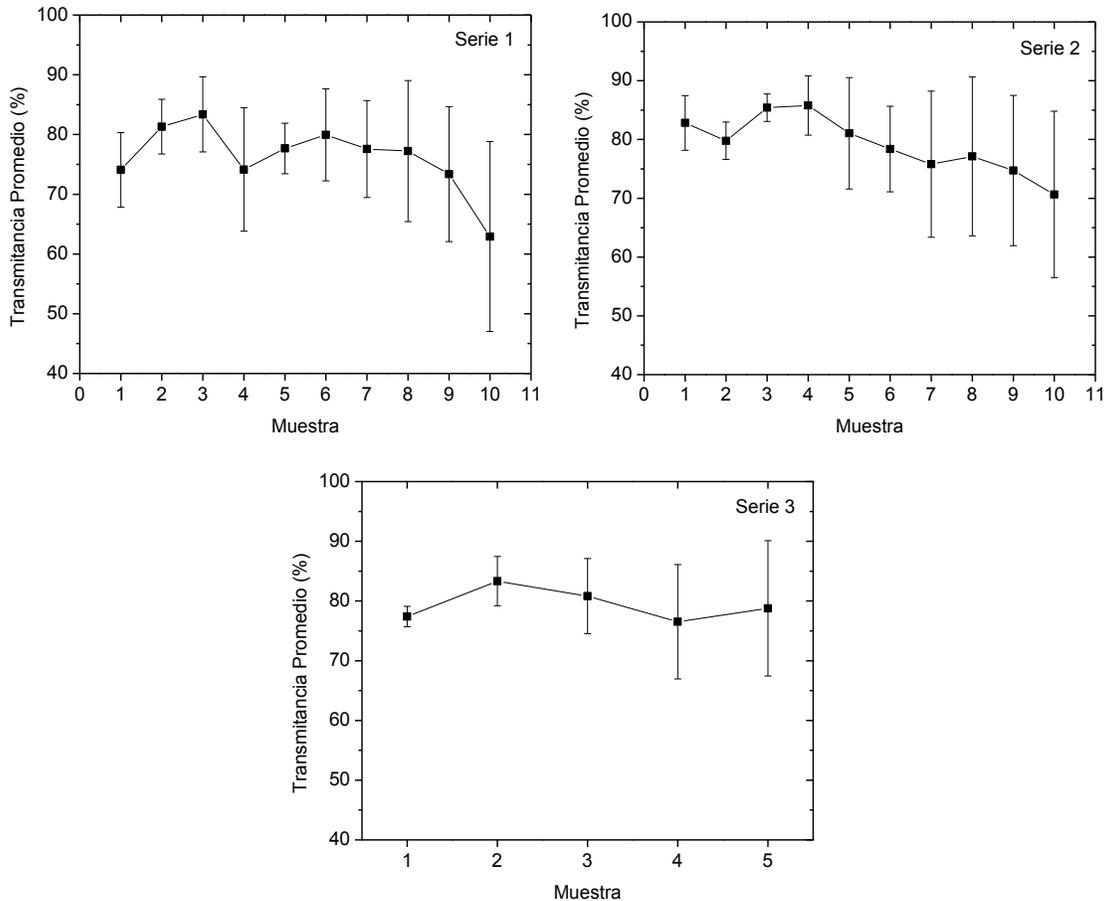


Figura 34. Gráficas de transmitancia promedio (%) con respecto a la muestra de película delgada de ZnO depositada.

Cada punto en las gráficas representa la transmitancia promedio de una muestra con su respectiva barra de error. Dicha barra de error representa la incertidumbre asociada a la medición, que corresponde a la desviación estándar. En la serie 1 se aprecia que el %T es ligeramente bajo ya que sólo algunas muestras alcanzan el mínimo de transmitancia (80%). Sin embargo, en la serie 2 y 3 este %T de transmitancia logra mejorarse y se consigue una homogeneidad mayor y reproducibilidad en las diferentes muestras así como una disminución en sus barras de error.

La serie 3 es la que tiene mayor homogeneidad y reproducibilidad en la transmitancia a pesar de que los parámetros experimentales son los mismos en las tres series. Esto se debe a que en la técnica rocío pirolítico, además de controlar los factores experimentales, es necesaria la correcta aplicación por parte del operador. Este último punto se refiere a la utilización del equipo de rocío pirolítico; la campana de nebulización debe estar colocada

de tal forma que el nebulizador produzca una nube de disolución intensa y constante, y que la campana de nebulización tenga la cantidad adecuada de solución para generar la nube. La campana de depósito debe estar situada cerca al sustrato y este sustrato debe estar colocado lo más al centro posible del horno y justo debajo de la campana de depósito, de manera tal que el gas director posicione la nube lo más homogéneamente posible en la superficie del sustrato. La temperatura del calentador no debe variar más allá de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ o de lo contrario se verá afectada la microestructura de las películas delgadas y, por lo tanto, sus propiedades.

La temperatura afecta la transmitancia de las películas depositadas, si la temperatura no es alta se producen películas de dispersión difusa y brumosas por la evaporación del solvente en la superficie del sustrato sin alcanzar a producirse una reacción en fase vapor como se desea y se contaminan por la presencia de subproductos o impurezas si es que no se completa la reacción pirolítica. Si la temperatura es alta se tienen películas más delgadas y con contenido de impurezas diferentes a otras películas depositadas.

La microestructura de las películas depende de los parámetros de rocío que determinan la movilidad superficial de las gotitas rociadas y la formación de grupos con forma de disco. Estos dos son importantes porque si las gotitas se distribuyen uniformemente y los discos son de tamaño semejante entonces se tendrá una mayor homogeneidad de la película depositada ya que la superposición de los discos será adecuada. Esto lleva a una disminución en la rugosidad de las películas delgadas y por lo tanto una mejora en sus propiedades ópticas.

La naturaleza química de las sustancias de partida también afecta las propiedades ópticas de la película, dependiendo de su calor de reacción tendremos la dependencia con la temperatura, ya que a temperaturas altas se incrementa la rugosidad en las películas. En el caso de nuestra investigación utilizamos sales orgánicas como sustancias de partida porque su calor de reacción es bajo en comparación con otras sustancias, y la temperatura de trabajo es adecuada para que la reacción pirolítica se lleve completamente a cabo. Con el fin de mejorar su disolución en la mezcla etanol – agua se agrega ácido acético en cantidad pequeña para evitar que las películas se opaquen, y se debe evitar el uso ácidos fuertes, como el ácido clorhídrico, el cual provoca películas brumosas.

El dopante (en este caso aluminio) afecta las propiedades ópticas, a mayor concentración de éste, el tamaño de los granos cambiará y su acomodo será menos homogéneo lo que da lugar a un incremento de la dispersión de la luz.

6.1.3. Caracterización por técnica de cuatro puntas.

Las propiedades eléctricas determinan si un material puede utilizarse como un TCO. Cada punto en las gráficas siguientes representa la resistividad promedio de una película delgada, con su barra de error. Se aprecia que al igual que en el caso de la transmitancia se mejoró la homogeneidad y reproducibilidad de las muestras de la serie 1 a la serie 3. En esta última serie se observa que la resistividad tiene las barras de error más pequeñas. El

valor de la resistividad también disminuyó drásticamente de la serie 1 a la serie 3, en un orden de magnitud, como se aprecia en las escalas de resistividad.

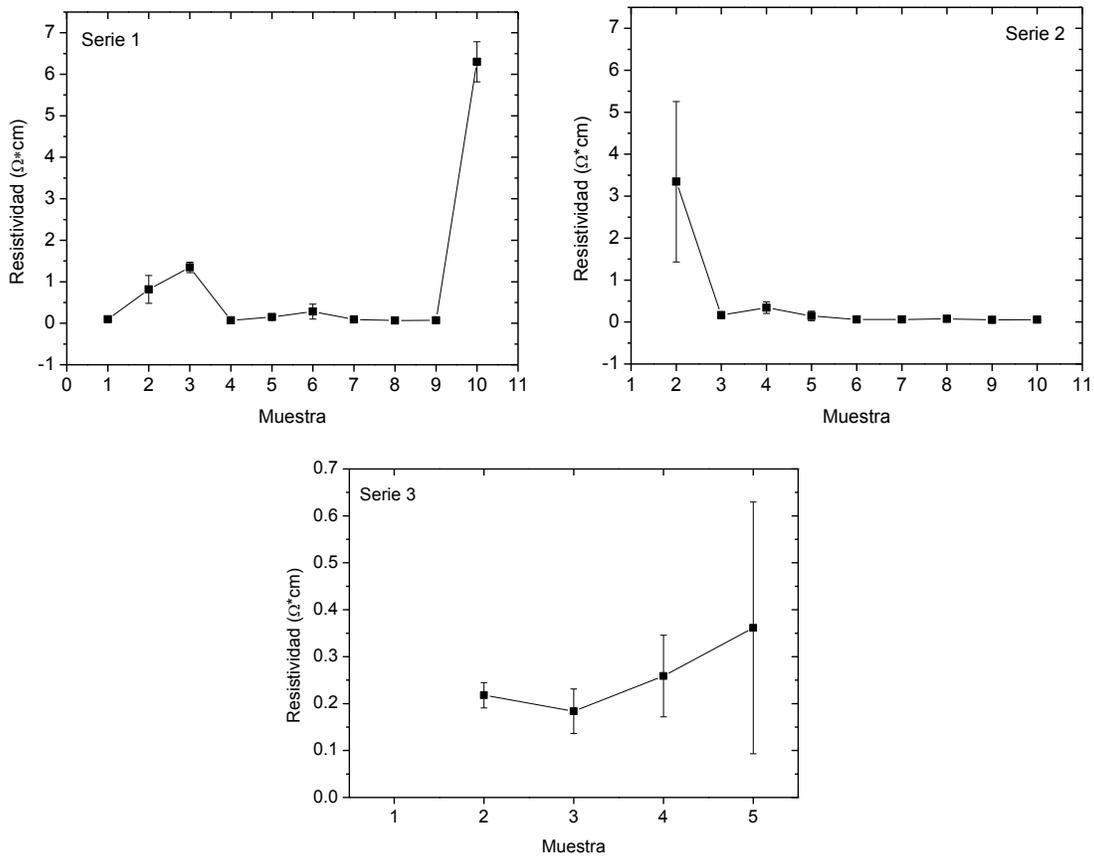


Figura 35. Gráficas de resistividad con respecto a la muestra de película delgada de ZnO depositada.

La serie 3 tiene la resistividad más baja de todas las series y se debe al mejor control de los parámetros experimentales y operacionales del equipo de rocío pirólítico. Durante el proceso de atomización la disolución es introducida en una boquilla de rocío con velocidad de flujo y presión constantes. Es este patrón de rocío el que determina la distribución del tamaño de las gotitas: la velocidad de rocío y el acomodo de los discos sobre la superficie. Mientras mejor sea este acomodo en el sustrato más compacta será la película. Esto conduce a que el límite de grano sea pequeño facilitando el movimiento de los electrones, lo que se comprueba con una disminución en la resistividad del material. El que la reacción de pirólisis se lleve a cabo completamente evita que se incorporen subproductos e impurezas en la película y favorece la disminución de la resistividad. A mayor concentración de aluminio en la disolución se lleva a cabo la formación de alúmina (Al_2O_3) en vez de la incorporación en sitios sustitucionales del Al^{3+} en la red cristalina del ZnO .

6.1.4. Determinación de la energía de la brecha de banda.

Siguiendo el modelo de Tauc y el tratamiento descrito en la sección 5.1.4, observamos que en la mayoría de las muestras la brecha de banda se encuentra entre 3.5 y 4 eV. En la figura 36 se aprecia que la variación de la brecha es mayor para las series 1 y 2 que para la serie 3. Esto demuestra que esta última serie es la que presenta mayor reproducibilidad.

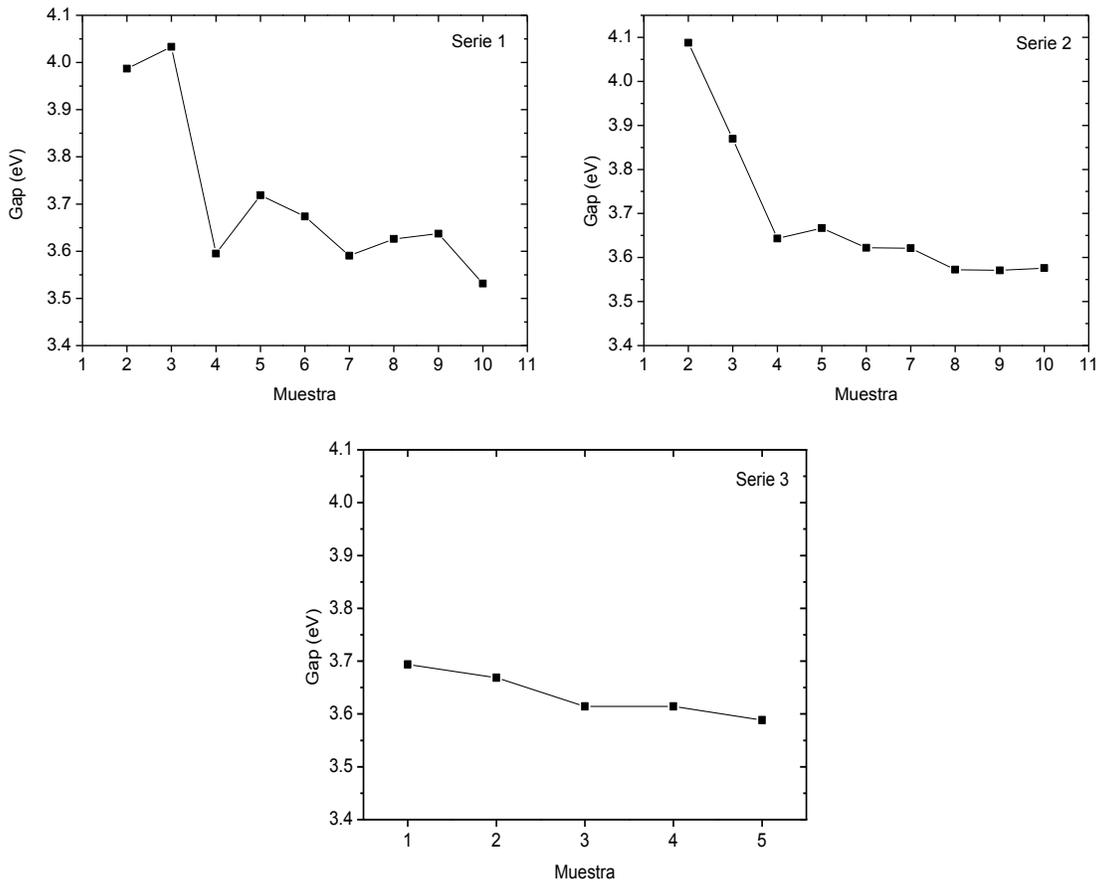


Figura 36. Gráficas de brecha de banda con respecto a la muestra de película delgada de ZnO depositada.

El valor de la brecha de banda obtenido es superior al valor reportado del ZnO (3.3 eV) y se puede explicar con el efecto Burstein – Moss (Burstein – Moss shift). El efecto Burstein – Moss es el fenómeno en el cual la brecha de banda aparente se incrementa o ensancha mientras el borde de absorción se mueve hacia mayores energías como resultado del ocupamiento de todos los estados cercanos a la banda de conducción. Este comportamiento se observa en los semiconductores degenerados cuando la concentración de portadores (electrones) excede la densidad de estados en el borde de la banda de conducción. A niveles de dopaje moderados los átomos impurificantes crean niveles individuales que se consideran como estados localizados que donan electrones o huecos por promoción térmica (o una transición óptica) a la banda de conducción o de valencia, respectivamente. A concentraciones de impureza altas los átomos de éstas se vuelven vecinos cercanos tal que sus niveles se funden en una banda de impurezas y el

La condición experimental que se varió fue la concentración de aluminio presente en la disolución (tabla 6). En este caso para corroborar los resultados experimentales se llevaron a cabo pruebas de caracterización como la transmitancia UV – Vis, técnica de cuatro puntas, DRX y EDS.

6.2.1. Caracterización por MEB – EDS.

La cantidad de aluminio presente en las películas se incrementó con el aumento de aluminio presente en la disolución inicial. Esto permite tener una correlación entre el porcentaje de aluminio incorporado en la disolución con el porcentaje de aluminio incorporado en la película. A partir del segundo punto, la relación entre ambos es aproximadamente lineal.

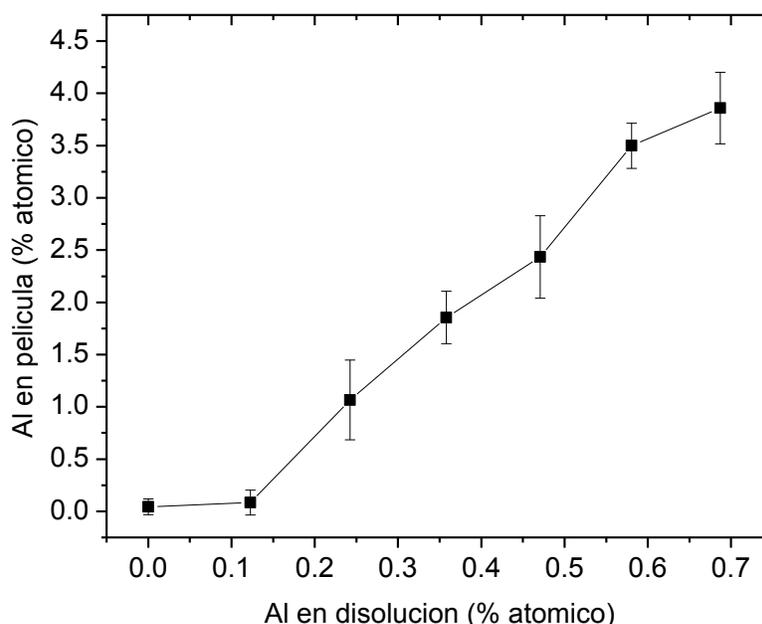


Figura 38. Gráfica de la concentración de Al (%at.) en la película con respecto a la concentración de Al (%at.) en la disolución.

La microestructura de las películas consiste de formas tubulares alargadas con un arreglo aleatorio en el espacio y se aprecian pequeños espacios entre ellos, la película es porosa. Con el incremento de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución inicial la microestructura de las películas es más desordenada en comparación con aquellas de menor concentración. Las partículas tubulares están menos definidas. La microestructura de la película depende de la concentración del elemento dopante (figura 39).

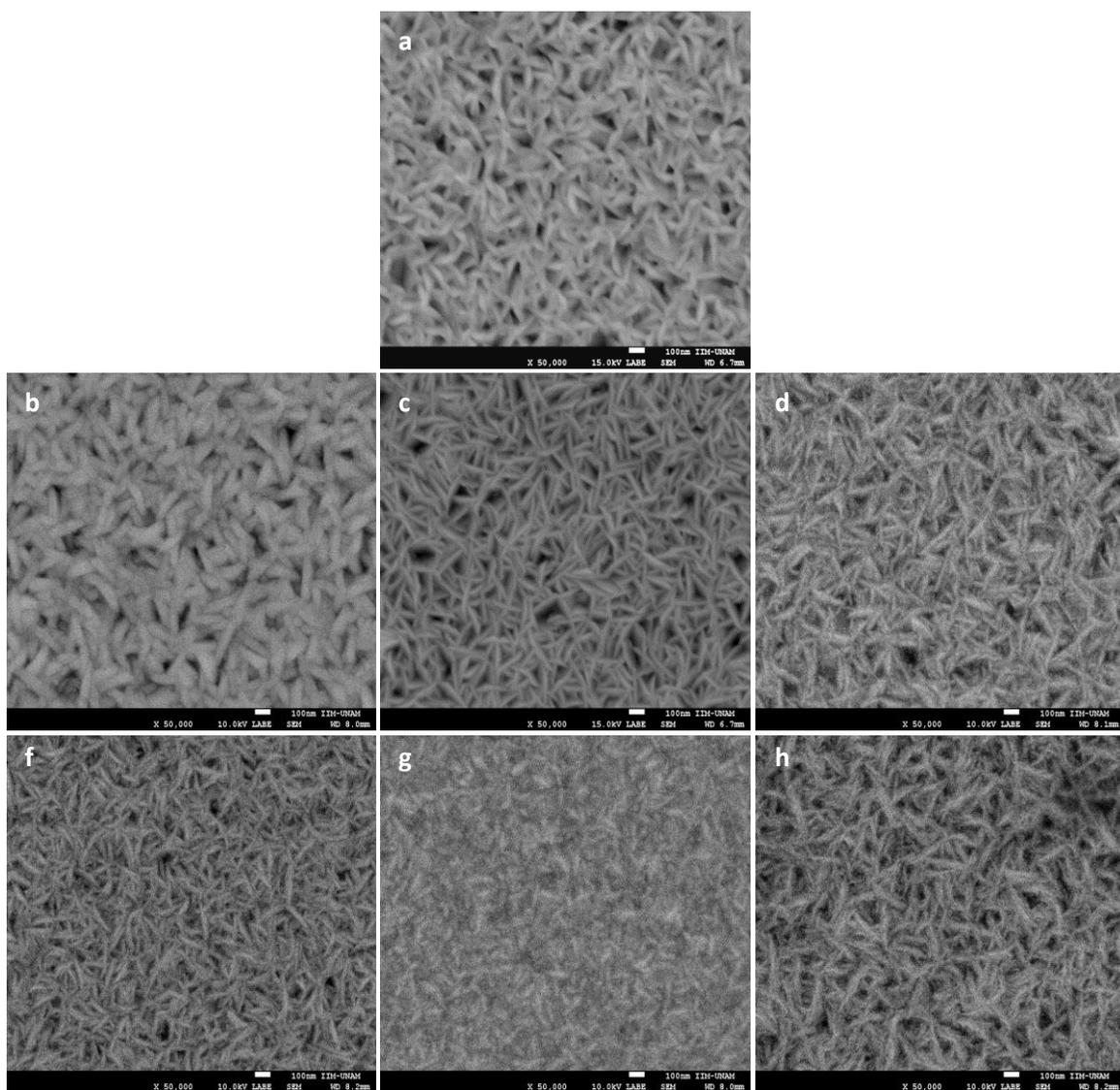


Figura 39. Imágenes SEM con aumento de 50,000X de las películas con a) 0, b) 0.12, c) 0.24, d) 0.36, e) 0.47, f) 0.58 y g) 0.69 %at. de aluminio en disolución, respectivamente.

6.2.2. Caracterización por DRX.

La estructura del ZnO en las películas delgadas se determinó por DRX. Las señales observadas en el patrón de DRX indican que la película tiene una sola fase, la cual corresponde al ZnO , con una estructura tipo wurzita. Los picos de difracción prominentes corresponden a los planos (002) y (101) como se muestra en la figura 40.

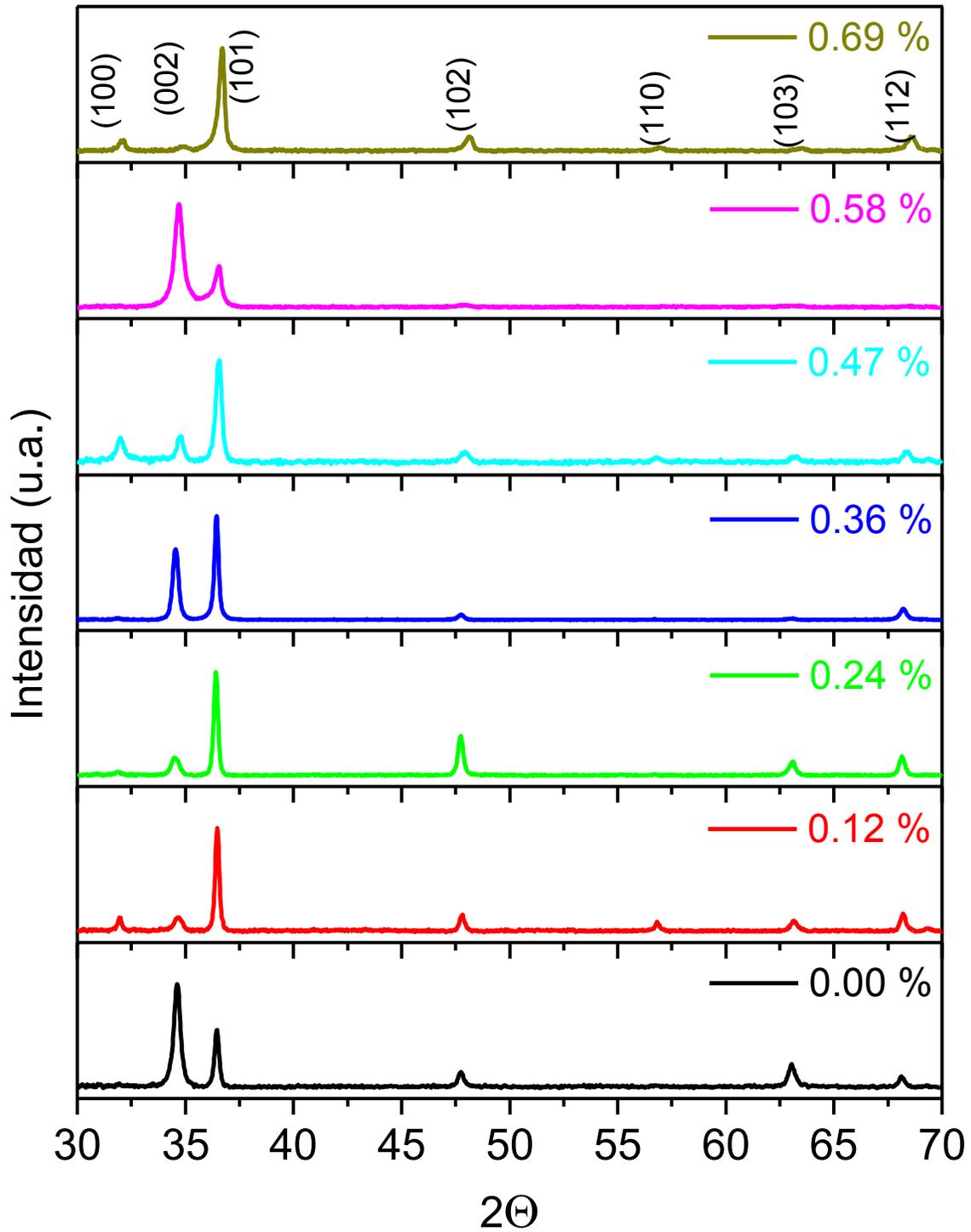


Figura 40. Patrón de DRX en función del %at. de aluminio presente en la película.

El patrón de DRX también muestra que el dopaje cambia la orientación preferencial del crecimiento de la película delgada pues se pierde la orientación (002), mientras se aprecia

una fuerte orientación hacia el plano (101). La modificación estructural ocurre perpendicularmente a la superficie del sustrato. Ésto se debe a dos razones: el cambio en la proporción de los planos de ZnO orientados con respecto a la superficie del sustrato, las intensidades (002) son directamente proporcionales a la densidad de tales planos, y, el modo de apilamiento de los planos donde ocurren ligeros cambios en las distancias basales, los que están relacionados con distorsiones y dislocaciones. Por lo tanto, la disminución en la intensidad de la orientación preferencial (002) indicar un aumento significativo de defectos de apilamiento y una pérdida de la periodicidad en el arreglo de las capas de ZnO [35].

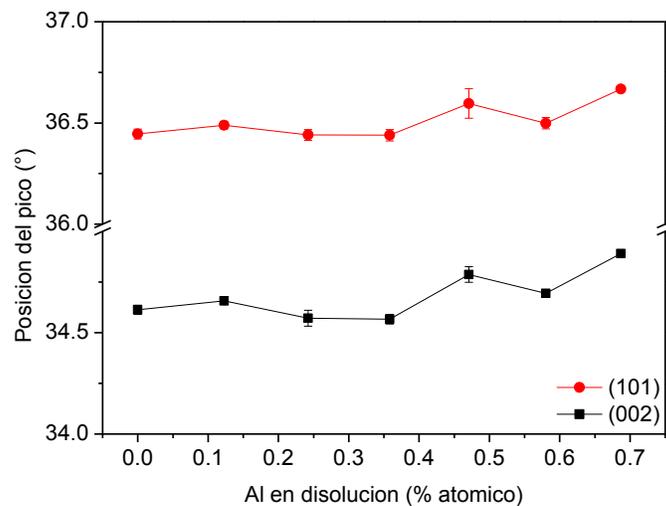


Figura 41. Variación del ángulo de difracción de los planos (002) y (101) en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución.

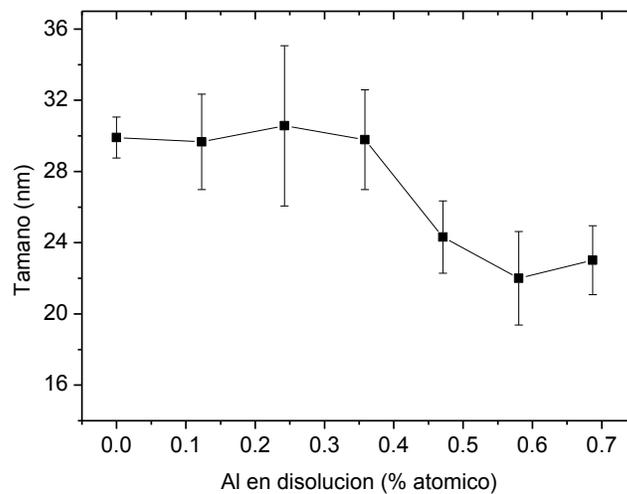


Figura 42. Variación del tamaño del cristal obtenido a partir del semiancho del pico (101) en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución.

En la figura 41 se aprecia un corrimiento en el ángulo de difracción de los planos característicos (002) y (101) conforme se incrementa la concentración de aluminio (%at.) en la disolución inicial. Este corrimiento es consecuencia de la microtensión generada en la estructura cristalina del ZnO y es por ello que los picos se desplazan hacia la derecha. Esta microtensión se atribuye a la diferencia en el tamaño de los iones del zinc que forman la estructura cristalina y el aluminio dopante así como a la segregación del dopante en los límites del grano para altas concentraciones de dopaje. Un incremento en la concentración de aluminio llevó a una disminución en el tamaño de los cristalitas [34] (figura 42) dado que el crecimiento del grano fue perturbado por la compresión debida a la diferencia de los radios iónicos entre el zinc y el aluminio ($r_{Zn^{2+}}=0.074$ nm, $r_{Al^{3+}}=0.054$ nm). El tamaño del grano se calculó con la ecuación 17.

6.2.3. Caracterización por transmitancia UV – Vis.

La figura 43 muestra que hay una tendencia a la disminución del %T conforme se incrementa la concentración de aluminio (%at.) de aluminio en la disolución. La transmitancia de las películas con un intervalo de concentración entre 0.12 – 0.36 de aluminio fue más alta que para películas de concentración mayor. Esto se pudo observar claramente pues las películas delgadas de los últimos dos puntos están considerablemente más opacas en comparación con las anteriores. Esta opacidad de las películas, como se explicó anteriormente, puede deberse a impurezas orgánicas presentes en la muestra producto de una incompleta reacción de pirólisis donde el acetilacetato no se descompone completamente. También hay que tener en cuenta, como se mencionó anteriormente, que el elemento dopante puede crear niveles de dopaje individuales que podemos considerar como estados localizados para favorecer principalmente las propiedades eléctricas, sin embargo conforme se incrementa la concentración de aluminio en la disolución estos niveles individuales pueden no sólo provocar el efecto Burstein – Moss, sino también introducir niveles en medio de la brecha de banda, afectando el coeficiente de absorción en la película y por tanto disminuir el %T como se puede apreciar.

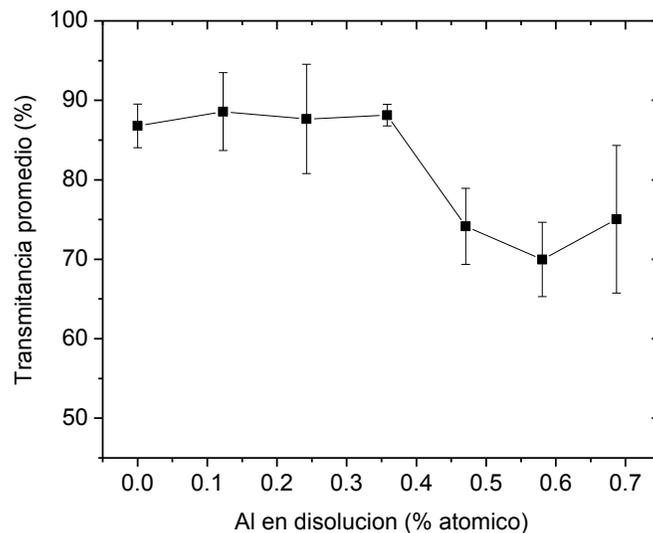


Figura 43. Gráfica de transmitancia promedio (%) en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución.

6.2.4. Caracterización por técnica de cuatro puntas.

Para la resistividad, como en el caso de la transmitancia, se obtuvo un promedio de la resistividad y un promedio de la incertidumbre de la resistividad para cada una de las siete series.

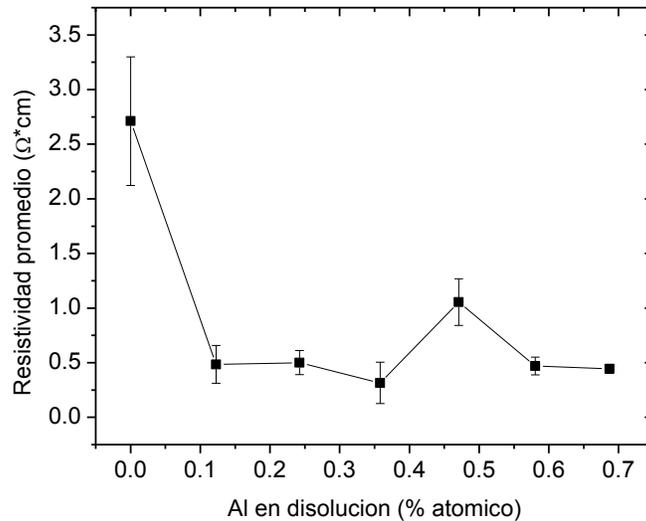


Figura 44. Gráfica de resistividad promedio en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución.

La conductividad eléctrica del *ZnO* está directamente relacionada con el número de electrones disponibles para la conducción. En el caso del *ZnO* intrínseco, los electrones formados por la ionización del átomo intersticial de zinc y las vacantes de oxígeno afectan la conductividad eléctrica. El óxido de zinc sin dopar depositado por rocío pirolítico es altamente resistivo pues esta técnica no es adecuada para obtener *ZnO* conductivo por defectos intrínsecos como por la formación de donadores por vacantes oxígeno y átomos intersticiales de zinc [32]. Esto se corrobora por el cambio en el valor de la resistividad entre el primer punto y los siguientes de la figura 44.

Conforme se incrementa el nivel de dopaje, más átomos dopantes ocupan sitios de átomos zinc en la red resultando en más portadores cargados. Este comportamiento resulta de la sustitución de Al^{3+} en los sitios de Zn^{2+} creando un portador libre adicional en el proceso, así la resistividad disminuye con el incremento en la concentración de dopante (%at.) en la disolución. Sin embargo, después de cierto nivel de dopaje (al parecer 0.36 %at. en este caso), los átomos dopantes en el grano del cristal y los límites del grano tienden a la saturación. Esto conduce a una disminución en la movilidad de los portadores causada por la segregación del dopante en el límite del grano y a un incremento en la resistividad de las películas *ZnO:Al* dopadas. Este comportamiento es coherente con los efectos de la concentración de dopante en la disminución del tamaño de los cristalitas (figura 42), lo que

quiere decir que los átomos de aluminio están preferentemente localizados en sitios intersticiales, por lo que no participan eficientemente en la conducción [34].

6.2.5. Determinación de la energía de la brecha de banda.

Para la energía de la brecha prohibida también se obtuvo un promedio de la energía de la brecha de banda para cada una de las series así como una incertidumbre la cual era la desviación estándar de los mismos valores empleados para la brecha promedio.

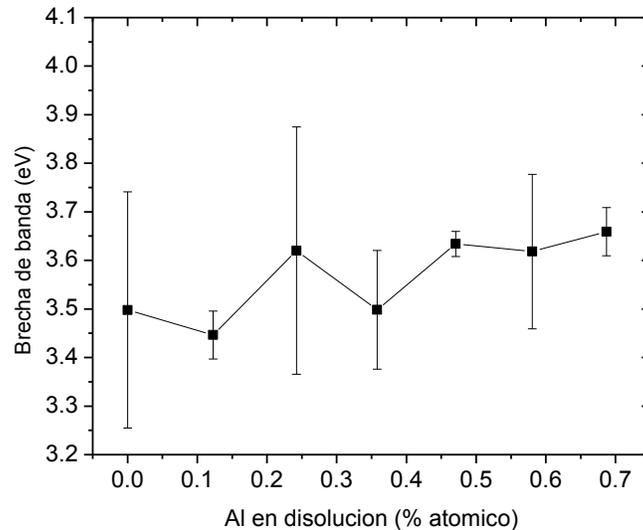


Figura 45. Gráfica de brecha de banda promedio en función de la concentración de aluminio (%at.) en la disolución.

Se pudo apreciar que conforme el contenido de aluminio se incrementa, el borde de absorción cambia de manera monótona a una región más corta de la longitud de onda. Este cambio puede atribuirse al incremento en la concentración de portadores y al bloqueo de las transiciones de baja energía, lo que causa un efecto Burstein – Moss [36]. Este efecto se presenta cuando la banda gap se ensancha, es decir su energía se incrementa, a medida que se incrementa la concentración de aluminio. Esto implica un incremento en el nivel de Fermi en la banda de conducción de semiconductores llevando a un ensanchamiento de la brecha de banda óptica aparente [37].

A partir de los resultados anteriores se puede ver que la serie con %at. de aluminio de 0.36% en la disolución es la más adecuada para utilizarse como TCO pues presentó un muy alto %T, una resistividad baja y una energía de brecha prohibida aproximada de 3.5 eV, con lo cual se cumplen los principales requisitos de un TCO si alterar negativamente las propiedades del material.

7. Conclusiones.

La técnica de depósito por rocío pirolítico demostró ser adecuada para crecer películas delgadas de ZnO impurificadas con aluminio con características homogéneas y reproducibles, como las que se apreciaron en la Serie 3: transmitancia del 80%, resistividad del orden de $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$, y brecha de banda entre 3.6 y 3.7 eV. Si bien para esto se debe tener en cuenta no sólo el cuidado con los parámetros experimentales, sino también con la habilidad del operador para lograr el depósito de las películas delgadas con la máxima calidad posible.

Con el incremento en la concentración de aluminio (%at.) en la disolución inicial, las películas presentan una disminución en el tamaño de grano y un cambio en la orientación preferencial de crecimiento de los cristales de ZnO y cambios en la microestructura, lo que se comprobó por DRX y MEB-EDS.

Se encontraron las mejores condiciones para el depósito de estas películas delgadas en el intervalo de concentración de aluminio 0.12 – 0.36 (% at.) en la disolución inicial pues se reúnen la mayoría de los requisitos necesarios para la aplicación de este material como óxido conductor transparente, como son la alta transparencia y la baja resistividad. A concentraciones mayores de 0.47 %at. la resistividad se puede seguir manteniendo relativamente baja, sin embargo la transmitancia no alcanza el 80% requerido.

Las películas sin dopar de ZnO presentan resistividad elevada.

Con la técnica rocío pirolítico se obtienen películas de buena calidad y con características adecuadas para su uso como TCO, con propiedades homogéneas que se reproducen fácilmente. La serie con concentración de aluminio (%at.) de 0.36, en la disolución inicial, es la más adecuada para utilizarse como TCO, presentó una transmitancia del 80%, resistividad de $3.1 \times 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$, y una energía de brecha de banda aproximada de 3.5 eV, con lo cual se cumplen los principales requisitos de un TCO sin alterar negativamente las propiedades del material.

Se cumplieron la mayoría de los objetivos de este trabajo experimental, aunque es posible mejorar la resistividad del material para lograr alcanzar el valor de $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$. Esto mediante tratamiento post depósito.

8. Referencias.

- [1] Lora G J, 2012, Estudio de las propiedades electro – ópticas de películas de películas de óxido de zinc dopadas con aluminio, Tesis de Maestría, UNAM.
- [2] Sato H, Minami T, Takata S and Yamada T, 1993, Transparent conducting p – type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 236 27.
- [3] Badeker K, 1907, Of the electrical conductivity and the thermoelectric power of some heavy metal compounds, *Ann. Phys.* 749 22.
- [4] Dawar A L and Joshi J C, 1984, Semiconducting transparent thin films: their properties and applications, *J. Mater. Sci.* 1 19.
- [5] Hartnagel H L, Dawar A L, Jain A K and Jagadish C, 1995, Semiconducting Transparent Thin Films, *MRS Bull.* 8 22.
- [6] Minami T, Nanto H and Takata S, 1984, Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *J. Appl. Phys.* 280 23.
- [7] Enoki H, Nakayama T and Echigoya J, 1992, The Electrical and Optical Properties of the ZnO – SnO_2 Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Phys. Status Solidi.* 129 181.
- [8] Yanagawa K, Ohki Y, Omata T, Hosono H, Ueda N and Kawazoe H, 1994, Preparation of $Cd_{1-x}Y_xSb_2O_6$ thin film on glass substrate by radio frequency sputtering, *Apply. Phys. Lett.* 65 406.
- [9] Minami T, Takeda Y, Takata S and kakumu T, 1997, Preparation of highly transparent and conducting $Ga_2O_3 - In_2O_3$ films by direct current magnetron sputtering, *Thin solid films.* 13 308.
- [10] Minami T, 2000, New n – Type Transparent Conducting Oxides, *MRS Bull.* 25 38.
- [11] Minami T, 2005, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semicond. Sci. Technol.* 20 35.
- [12] Stauber R E, Perkins J D, Parilla P A, and Ginley D S, 1999, Growth and Chemical Substitution of Transparent p – Type $CuAlO_2$, *Solid-State Lett.* 2 654.
- [13] Gordon R G, 2000, Criteria for Choosing Transparent Conductors, *MRS Bull.* 52.
- [14] Gerhardinger P F and McCurdy R J, 1996, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, *MRS Proceedings.* 426 399.
- [15] Granqvist C G, Azens A, Hjelm A, Kullman L, Niklasson G A, Ronnow D, Stromme Mattsson M, Veszeli M and Vaivars G, 1998, Recent advances in electrochromics for smart windows applications, *Sol. Energy* 63 199.

- [16] Kammler D R, Edwards D D, Ingram B J, Mason T O, Palmer G B, Ambrosini A and Poeppelmeier K R, 1999, Photovoltaics for the 21st Century, *The Electrochem. Soc.* 99 – 11 68.
- [17] Lugg P S, Bommarito S, Bailey J, Budd K, Cullen P, Chen K, Hardy L C and Nachbor M, 1999, Solid-State Ionic Devices, *The Electrochem. Soc.* 99 – 13 284.
- [18] Ginley D S and Bright C, 2000, Transparent Conducting Oxides, *MRS Bull.* 15.
- [19] Fortunato E, Ginley D, Hosono H and Paine D C, 2007, Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics, *MRS Bull.* 242.
- [20] Ellmer K, 2001, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 3097.
- [21] Ko H J, Chen Y F, Hong S K, Wenisch H and Yao T, 2000, Ga – doped ZnO films grown on GaN templates by plasma – assisted molecular – beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 77 3761.
- [22] Lewis B G and Paine D C, 2000, Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides, *MRS Bull.* 22.
- [23] Fortunato E, Goncalves A, Marques A, Viana A, Águas H, Pereira L, Ferreira I, Vilarinho P and Martins R, 2004, New developments in gallium doped zinc oxide deposited in polymeric substrates by RF magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 20 180.
- [24] Gómez H, Maldonado A, Asomoza R, Zironi E P, Cañetas – Ortega J and Palacios – Gómez J, 1997, Characterization of indium – doped zinc oxide films deposited by pyrolytic spray with different indium compounds as dopants, *Thin Solid Films* 293 117.
- [25] Aktaruzzaman A F, Sharma G L, Malhotra L K, 1991, Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 198 67.
- [26] Tiburcio – Silver A, Sánchez – Juárez A, Ávila – García A, 1988, Properties of gallium – doped ZnO deposited onto glass by spray pirolisis, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* 55 3.
- [27] Sub E, Kang S H S, Kang J S, Kim J H and Lee S Y, 2002, Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin film deposited on sapphire substrate using PLD, *Appl. Surf. Sci.* 186 474.
- [28] Nunes P, Costa D, Fortunato E, Martins R, 2002, Performances presented by zinc oxide thin films deposited by r. f. magnetron sputtering, *Vacuum.* 64 293.
- [29] Kashiwaba Y, Katahira F, Haga K, Sekiguchi T and Watanabe H, 2000, Hetero – epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method, *J. Crystal Growth.* 221 431.

- [30] Paraguay F, Estrada W, Acosta D R, Andrade E and Miki – Yoshida M, 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 350 192.
- [31] Kamalasanan M N and Chandra S, 1996, Sol – gel synthesis ZnO thin films, *Thin Solid Films*. 288 112.
- [32] Wenas w w, Yamada A, Takahashi K, Yoshino M and Konagai M, 1991, Large – Area ZnO Thin Films for Solar Cells Prepared by Photo – Induced Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *J. Appl. Phys.* 70 7119.
- [33] Ashour A, Kaid M A, El – Sayed N Z and Ibrahim A A, 2006, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*. 252 7844.
- [34] Nunes P, Fortunato E, Tonello P, Braz Fernandes F, Vilarinho P and Martins R, 2002, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum*. 64 281.
- [35] Ben Achour Z, Ktari T, Ouertani B, Touayar O, Bessais B and Ben Brahim J, 2007, Effect of doping level and spray time on zinc oxide thin films produced by spray pyrolysis for transparent electrodes applications, *Sensors and Actuators. A* 134 449.
- [36] Jayaraj M K, Antony A and Ramachandram M, 2002, Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off – axis rf magnetron sputtering, *Bull. Mater. Sci.* 25 227.
- [37] Jeong S H, Lee J W, Lee S B and Boo J H, 2003, Deposition of aluminum – doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties, *Thin Solid Films*. 435.
- [38] Caglar Y, Ilcan S, Caglar M and Yakuphanoglu F, 2007, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Spectrochim. Acta A*. 67 1113.
- [39] Caglar M, Ilcan S, Caglar Y and Yakuphanoglu F, 2008, The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method, *J. Mater. Sci.* 19 704.
- [40] Rozati S M and Akesteh S, 2007, Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique, *Mater. Charact.* 58 319.
- [41] Wang M, Lee K E, Hahn S H, Kim E J, Kim S, Chung J S, Shin E W and Park C, 2007, Optical and photoluminescent properties of sol – gel Al – doped ZnO thin films, *Mater. Lett.* 61 1118.
- [42] Shukla R K, Srivastava A, Srivastava A and Dubey K C, 2006, Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition, *J. Cryst. Growth* 249 427.
- [43] Xue S W, Zu X T, Zheng W G, Chen M Y and Xiang X, 2006, Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO:Al thin films by sol – gel technique, *Physica B*. 382 201.

- [44] Tominaga K, Fukomoto H, Kondou K, Hayashi Y, Murai K, Moriga T and Nakabayashi I, 2004, Al – impurity – doped transparent conductive oxide films of $In_2O_3 - ZnO$ system, Vacuum. 74 683.
- [45] Patil Pramod S, 1999, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, Materials Chemistry and Physics. 59 185.
- [46] Ayouchi R Leinen D Martín F Gabas M Dalchiele E and Ramos – Barrado J R, 2003, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin Solid Films. 426 68.
- [47] Chopra K L Kainthla R C Pandya D K and Thakoor A P, 1983, Chemical Solution Deposition of Inorganic Films, Physics of Thin Films. 12.
- [48] Perednis D and Gauckler L J, 2005, Thin film deposition using spray pyrolysis, Journal of Electroceramics. 14 103.
- [49] Paraguay D Estrada L Acosta D R Andrade E Miki – Yoshida M, 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, Thin Solid Films. 350 192.
- [50] Owen T, 2000, Fundamentals of modern UV – visible spectroscopy, 1st Edition.
- [51] Tams C and Enjalbert N, 2009, The Use of UV/Vis/NIR Spectroscopy in the Development of Photovoltaic Cells, Perkin Elmer.
- [52] Swanepoel R, 1983, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 1214.
- [53] <http://refractiveindex.info/legacy/?group=CRYSTALS&material=ZnO>
- [54] Grahn H T, 1999, Introduction to Semiconductor Physics, 1st Edition.
- [55] Cullity B D, 1956, Elements of X – Ray Diffraction, 1st Edition.
- [56] Jenkins R and Snyder R L, 1996, Introduction to X – ray powder diffractometry, 1st Edition.
- [57] Schroder D K, 1998, Semiconductor material and device characterization, 2nd Edition.
- [58] Goldstein J I, 1994, Scanning electron microscopy and X – ray microanalysis, 2nd Edition.
- [59] Diamant R, 1998, Depósito de capas delgadas por ablación con láser pulsado, Tesis de Maestría, UAM.
- [60] Aparicio A E, 2011, Propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de deposición sobre la morfología en monocristales de Cu_3BiS_3 usados como capa absorbente en celdas solares, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia.

[61] Salas C I, 2012, Influencia de la relación metanol – agua en las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con aluminio, Tesis de licenciatura, UNAM.