



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Síntesis y Caracterización de Películas
delgadas de ZnO:Li tipo-p depositadas
por la técnica de Rocío Piroclítico
Ultrasónico**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO**

P R E S E N T A :

DIEGO MARQUÉS ORTIZ



**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón**

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Objetivos

El objetivo de la Tesis realizada fue obtener películas delgadas de óxido de Zinc dopado con Litio, determinar los parámetros relacionados con la técnica de depósito que ayuden a mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas. Se estudia la síntesis de dicho compuesto con conductividad tipo-p mediante una técnica de depósito económica, y que se pueda emplear en áreas extensas que pueda competir con óxidos conductores transparentes (TCOs por sus siglas en inglés) tipo-p. Por ello se utilizó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

Resumen

En esta tesis se realizó un estudio sobre óxido de zinc dopado con litio (ZnO:Li) en película delgada como posible óxido semiconductor transparente (TSO por sus siglas en inglés) tipo-p. Lo anterior con el fin de contribuir en el desarrollo de este rubro hacia la fabricación de componentes electrónicos activos como diodos y transistores, así como electrodos en diversos dispositivos.

El crecimiento de las películas de ZnO se llevó a cabo mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP por sus siglas en inglés) por ser una técnica económica, realizable a presión atmosférica y a temperaturas relativamente bajas, y aplicable a superficies extensas a partir de una solución precursora de metanol anhidro, agua desionizada y ácido acético, con acetato de zinc dihidratado y cloruro de litio como precursores.

Se obtuvieron los parámetros adecuados de depósito para favorecer una transmitancia promedio en el espectro visible superior al 70 %, así como una resistividad no tan elevada ($<10\Omega\text{cm}$). Las variables en cuestión fueron la temperatura de depósito, cantidad de solución precursora, tiempo de depósito, flujos de arrastre y director, molaridad de la solución precursora y porcentaje de impureza; en este caso litio.

Se realizó la caracterización óptica, eléctrica y estructural mediante las siguientes técnicas de caracterización: espectroscopía UV-Vis, perfilometría de contacto, efecto Hall por la técnica de Van der Pauw, y difracción de rayos X (DRX). Adicionalmente se realizó análisis termogravimétrico (TGA) de los precursores.

Las muestras con las mejores propiedades muestran una fase wurtzita hexagonal policristalina con un tamaño de grano mayor a 20 nm. Un espesor alrededor de los 500 nm con una transmitancia promedio en el espectro visible alrededor del 75 %. La caracterización eléctrica determinó que se obtuvieron películas tipo-p con concentración de portadores (huecos) de $5.92 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, movilidad de 16.2 cm/Vs, y conductividad de $0.53 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ con buena estabilidad. Los valores de transmitancia en el visible y conductividad obtenidos para ZnO:Li son comparables con TCOs tipo-p formados a partir de cobre (Cu), como por ejemplo; CuBO, CuAlO, LaSrCuOS con transmitancia promedio en el visible entre el 60 %-80 %, y conductividad entre $0.01-1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Introducción

Cuando una de las dimensiones de un material se reduce considerablemente con respecto a las otras se tiene una película delgada. En la nanotecnología se estudian las propiedades de aquellos materiales en los cuales al menos una de sus dimensiones es del orden de 100 nm. Se ha encontrado que las propiedades termodinámicas, ópticas y eléctricas de dichos materiales cambian considerablemente comparadas con las mismas en el material en bulto; esto debido al incremento de la interacción de la radiación electromagnética y la superficie del material, así como los fenómenos de absorción y dispersión.

Los materiales conocidos como óxidos conductores (o semiconductores) transparentes (TCOs o TSOs respectivamente por sus siglas en inglés) son compuestos de materiales sólidos; un metal, o alguna combinación de metales, y oxígeno, que dan lugar a semiconductores compuestos con propiedades optoelectrónicas comúnmente sintetizados en películas delgadas. Las dos características esenciales que presentan los TCOs son muy buena conductividad eléctrica, y poca absorción de radiación en el intervalo del espectro que comprende la luz visible. Éstas pueden ser manipuladas a voluntad mediante la incorporación de impurezas; otro metal, no metal o metaloide en cantidad mínima comparada con la de los elementos principales.¹

Estas propiedades, que en conjunto parecen contradictorias debido a que un material con baja absorción en el visible es por lo general muy buen aislante han tenido grandes aplicaciones en celdas fotovoltaicas, pantallas táctiles, dispositivos opto electrónicos, circuitos integrados, ventanas inteligentes y dispositivos emisores de luz (LEDs).

Uno de los compuestos que más ha sido utilizado en el área de TCOs es el óxido de indio estaño ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$), un material multicomponente denominado ITO, debido a su gran transparencia en el espectro visible, y a su muy buena conductividad eléctrica tipo-n. El óxido de indio (In_2O_3) y el óxido de estaño (SnO_2) por separado también han sido de los compuestos más utilizados para esta tecnología.² En la tabla 1 se muestran algunos compuestos comunes para la fabricación de TCOs además de las impurezas más usadas, su resistividad y toxicidad. Como se puede ver existen algunos compuestos con algún grado de toxicidad en los que predomina el cadmio o el indio. Cabe mencionar también que el ITO pese a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas en conjunto, la escasez y precios del elemento indio han estado aumentando considerablemente durante los últimos años, al punto que éste ha llegado a costar diez veces más. Uno de los substitutos más prometedores de este compuesto es el óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{ZnO} : \text{Al}$) que, tanto en cuestión de abundancia como costo supera por mucho al ITO. Algunos otros compuestos, posibles substitutos del ITO son el óxido de estaño dopado con flúor (FZO), óxido de zinc dopado con

magnesio (MZO), óxido de zinc dopado con galio (GZO), óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), entre otros.³

El óxido de Zinc es un semiconductor compuesto que ha adquirido gran reconocimiento en la producción de contactos TCOs y TSOs; campo que en la actualidad es dominado por el óxido de indio estaño (ITO). El óxido de Zinc dopado con elementos de la columna III (Al, Ga, In) ha sido ampliamente estudiado para fabricar dispositivos basados en este compuesto, como semiconductor tipo-n. Existen aún dificultades para fabricar dispositivos con base en el ZnO; la principal radica en el tipo de conductividad que presenta de manera natural dicho compuesto (conductividad tipo-n), aunado a la dificultad para entender los mecanismos involucrados en el control de la misma. Existe una serie de trabajos que proponen modelos teóricos sobre el papel de los defectos nativos del ZnO por medio de la teoría de densidad funcional (DFT por sus siglas en inglés) y variaciones que consideran más interacciones como la aproximación local de densidad funcional (LDA) y aproximación del gradiente generalizado (GGA).⁴ Algunas posibilidades para lograr sintetizar ZnO tipo-p han surgido a lo largo de los años como propuestas teóricas. Utilizando elementos de la columna I como Litio o Sodio, e inclusive con elementos de la columna V como el Nitrógeno.⁵ Logrando esto se podría ampliar el campo de aplicación del óxido de Zinc produciendo homojunturas de este compuesto, y con ello la producción de LEDs con emisión de longitud de onda corta, pantallas planas y celdas solares.⁶

Compuesto	Impureza	Conductividad	Toxicidad
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, V, Si, Ge, Ti, Zr	Muy Buena	Ninguna
CdO	In, Sn	Muy Buena	Muy Alta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W	Muy Buena	Alta
SnO ₂	Sb, As, Nb	Buena	Ninguna
In ₄ Sn ₃ O ₁₂	In ₂ O ₃ – SnO ₂	Buena	Ninguna
Ga ₂ O ₃	Sn	Promedio	Ninguna
GaInO ₃	Sn, Ge	Promedio	Ninguna

Tabla 1: Algunos de los compuestos más frecuentemente usados para la fabricación de TCOs tipo-n.²

Múltiples investigaciones previas han intentado la síntesis de ZnO:X tipo-p siguiendo la estrategia con elementos de la columna I debido al bajo número de electrones de valencia. Las técnicas son diversas; desde depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) pasando por erosión catódica (sputtering), hasta sol-gel y rocío pirolítico; y pese a que se han conseguido resultados positivos y aparentemente estables carecen de reproducibilidad y no son comparables con las propiedades de las

películas de ZnO:Al por poner un ejemplo. Las resistividades más bajas reportadas oscilan entre $0.5 - 1.2 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ mientras que para el ZnO:Al está en el orden de $10^{-3} \Omega\text{cm}$. La concentración de huecos va desde $10^{13} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$, mientras que la concentración de electrones en ZnO:Al es del orden de 10^{20}cm^{-3} ; sin embargo también han habido algunos reportes de estructuras como diodos⁷ en los cuales se observa la curva I-V característica de dicho dispositivo, asimismo, LEDs emisores de luz⁸ y algunos transistores^{9,10} también han sido reportados. En la sección de discusión se hablará con más detalle sobre los resultados de los trabajos mencionados. La síntesis de películas delgadas con conductividad tipo-p con base en el ZnO resulta sumamente delicado no sólo por la naturaleza del compuesto, o el desbalance que existe por lo general entre diferentes tipos de portadores de carga en un material; si no porque se tiene que determinar la concentración precisa de impurificante; si es menor de la necesaria es tipo-n, si es demasiada se corre el riesgo de que se obtenga un depósito con resistencia muy alta. Las condiciones de crecimiento también parecen tener un gran impacto en el tipo de conductividad, así como las condiciones del ambiente. Por un lado la película debe de crecer con cierto ritmo para que se lleven a cabo los procesos que originarán la conductividad tipo-p, y lograr mermar en la medida de lo posible el efecto de compensación que se puede generar, y así reducir un tipo de conductividad en particular. Por otro lado se sabe que en atmósferas oxidantes la formación de niveles aceptores es potenciada, mientras que en atmósferas reductoras son los niveles donadores los que se ven beneficiados. Además de esto hay otro obstáculo que hay que considerar, y es la propiedad del ZnO a adsorber elementos o moléculas del medio adyacente en este caso a la superficie; dicha propiedad se ha reportado que ocasiona que una capa de electrones libres prevalezca y altere las mediciones del transporte electrónico.¹¹

El objetivo de la Tesis a realizar es conseguir películas delgadas de óxido de Zinc dopado con Litio con buenas propiedades ópticas y eléctricas, y poder explicar los procesos que causan la conducción tipo-p. La síntesis de dicho compuesto con conductividad tipo-p mediante una técnica de depósito económica, y que se pueda emplear en áreas extensas es de relevante importancia para poder competir con compuestos como ITO. Por ello se utilizará la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Además se hará la caracterización óptica, estructural y eléctrica de dichas películas mediante espectroscopía UV-Visible, difracción de rayos X, y efecto Hall por el método Van der Pauw respectivamente.

Índice

Objetivos	I
Resumen	II
Introducción	III
1. Semiconductores	1
1.1. Introducción	1
1.2. Tipos de Semiconductores	2
1.3. Estructura Cristalina en Sólidos	2
1.3.1. Red Recíproca	3
1.3.2. Estructura de Bandas	4
1.3.3. Tipos de Semiconductores	5
1.4. Defectos en estructura cristalina	7
1.5. Propiedades de Semiconductores	7
1.5.1. Resistividad y Efecto Hall	7
1.6. Óxido de Zinc	10
1.6.1. Propiedades Generales	10
1.6.2. Propiedades Estructurales	10
1.6.3. Propiedades Eléctricas	12
1.6.4. Defectos Nativos	13
1.6.5. Impurezas en el Óxido de Zinc	14
1.7. Método de Tauc	16
2. Técnicas de Síntesis	18
2.1. Introducción	18
2.2. Rocío Piroclítico Ultrasónico	18
2.2.1. Atomización	19
2.2.2. Transporte	20
2.2.3. Pirólisis	20
2.2.4. Parámetros Principales	21
3. Técnicas de Caracterización	23
3.1. Introducción	23
3.2. Perfilometría	24
	VI

3.3. Espectroscopía UV-Vis	24
3.4. Efecto Hall. Método de Van der Pauw	25
3.5. Difracción por Rayos X (XRD)	28
3.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)	29
4. Desarrollo Experimental	31
4.1. Síntesis de Películas de ZnO:Li	31
4.1.1. Limpieza de Substratos	31
4.1.2. Dispositivo Experimental	31
4.1.3. Preparación de Solución Precursora	32
4.1.4. Depósito	33
5. Resultados y Discusión	35
5.1. Resultados de TGA	35
5.2. Parámetros Principales de RPU	35
5.3. Parámetros en función del Espesor	36
5.3.1. Espesores mediante perfilometría e interferencia óptica	36
5.4. Parámetros en función de la Temperatura	40
5.4.1. Propiedades Eléctricas	41
5.5. Resultados de Estructura por DRX	46
5.6. Obtención de la brecha de Energía	48
5.7. Resultados de Películas Delgadas tipo-p	51
6. Conclusiones	55
A. Apéndice I	56
A.1. Tablas de resultados con Acetato de Litio	56
A.2. Tablas de resultados con Cloruro de Litio	56
B. Apéndice II	60
C. Apéndice III	62
C.1. Gráficas de las propiedades eléctricas de películas de ZnO:Li tipo-p	62
Referencias	64

Índice de figuras

1.1. Redes de Bravais en 3D.	4
1.2. Esquema de los niveles de energía atómicos (derecha) y de la formación de bandas de energía en un sólido (izquierda) en función de la distancia.	6
1.3. Esquema del diagrama de bandas en 1D para un semiconductor de a) brecha directa, y b) brecha indirecta.	6
1.4. Esquema de la brecha prohibida de un semiconductor con niveles aceptores y donadores.	7
1.5. Esquema del efecto Hall al aplicar un campo magnético perpendicular a una corriente eléctrica.	9
1.6. Fase Wurtzita hexagonal del óxido de zinc.	11
1.7. Estructura de bandas del ZnO.	12
1.8. Energía de formación de los defectos nativos del ZnO.	15
1.9. Energías de formación en el ZnO:Li mediante cálculos por HDF y PBE.	16
2.1. Clasificación de las técnicas para la síntesis de películas delgadas.	19
2.2. Generación de un géiser sobre una superficie líquida por medio de vibraciones ultrasónicas.	20
2.3. Esquemas de los posibles procesos de pirólisis según la temperatura en el sustrato.	21
3.1. Esquema del barrido sobre una película delgada del estilete de un perfilómetro de contacto.	24
3.2. Muestra bidimensional de forma arbitraria con 4 contactos óhmicos distribuidos en el perímetro de la muestra.	26
3.3. Configuraciones del instrumento para la obtención de la resistividad mediante la técnica de van der Pauw. ¹²	27
3.4. Configuraciones del instrumento para la obtención del voltaje Hall. ¹²	28
3.5. Arreglo de un espectrómetro de rayos X. ¹³	29
3.6. Esquema de los componentes fundamentales que integran un sistema de termogravimetría.	30
4.1. Esquema del dispositivo de rocío pirolítico ultrasónico.	32
5.1. Relación entre la cantidad de solución depositada y el tiempo de depósito.	37
5.2. Relación entre el espesor de las películas y el tiempo de depósito.	39
5.3. Variación del espectro de transmitancia entre 190-1100 nm con respecto al espesor de películas de ZnO:Li.	40

5.4.	Transmitancia promedio en el intervalo del visible como función del espesor (Izquierda). Resistencia de capa en función del espesor (Derecha).	41
5.5.	Relación entre el espesor y la temperatura en el sustrato a diferentes concentraciones de Litio.	42
5.6.	Relación entre el promedio de la transmitancia en el visible y la temperatura en el sustrato a diferentes concentraciones de Litio.	43
5.7.	Conductividad eléctrica para diferentes porcentajes de litio en función de la temperatura en el sustrato.	44
5.8.	Concentración de portadores mayoritarios a diferentes concentraciones de litio en función de la temperatura en el sustrato.	45
5.9.	Movilidad de portadores mayoritarios a diferentes concentraciones de litio en función de la temperatura en el sustrato.	46
5.10.	Espectros de transmitancia con diferentes concentraciones de litio.	47
5.11.	Patrones de difracción de dos muestras con 15 % (arriba) y 20 % (abajo) de litio que presentan conductividad tipo-p.	48
5.12.	$\alpha h\nu^2$ en función de la energía, y cálculo de la brecha de energía para muestras de ZnO:Li con diferentes espesores.	49
5.13.	$\alpha h\nu^2$ en función de la energía, y cálculo de la brecha de energía para muestras de ZnO:Li con diferentes espesores.	50
5.14.	Absorbancia de las muestras de ZnO:Li con diferente espesor.	51
5.15.	Esquema de los niveles de energía introducidos al gap del ZnO por el litio, y cómo éstos dependen del espesor de la película.	52
B.1.	Análisis termogravimétrico del acetato de litio dihidratado en aire con rampa de temperatura de 10°C/min.	60
B.2.	Análisis termogravimétrico del cloruro de litio en aire con rampa de temperatura de 10°C/min.	61
C.1.	Concentración de portadores en escala logarítmica contra temperatura de depósito.	62
C.2.	Movilidad en escala logarítmica contra temperatura de depósito.	63
C.3.	Conductividad en escala logarítmica contra temperatura de depósito.	63

Índice de Tablas

1.	Algunos de los compuestos más frecuentemente usados para la fabricación de TCOs tipo-n. ²	IV
1.1.	Tipos de sistemas cristalinos dependiendo de la longitud de los vectores base primitivos y los ángulos entre ellos.	3
1.2.	Elementos o compuestos semiconductores importantes, estructura cristalina y constantes de red a 300K. ¹⁴	3
1.3.	Defectos nativos del óxido de zinc, el tipo de niveles que introducen, y el tipo de conductividad con el que están asociados. ⁴	13
5.1.	Valores de tensión superficial, densidad de la mezcla de solventes a temperatura ambiente, así como longitud de onda capilar y tamaño de gota para una frecuencia ultrasónica de 1.72MHz.	36
5.2.	Comparación de los espesores promedio obtenidos por perfilometría e interferencia óptica.	38
5.3.	Comparación de los espesores promedio obtenidos por perfilometría e interferencia óptica.	38
5.4.	Estructura cristalina y parámetros de red de las muestras de ZnO:Li con 15% y 20% de litio.	48
5.5.	Depósitos reproduciendo las condiciones y propiedades de la muestra LZO-A con 20% de litio a 380°C).	52
5.6.	Comparación de resultados reportados por diversas técnicas en la obtención de ZnO:Li tipo-p y los resultados obtenidos en esta tesis.	53
5.7.	Continúa comparación de resultados reportados por diversas técnicas en la obtención de ZnO:Li tipo-p y los resultados obtenidos en esta tesis.	54
5.8.	Continúa comparación de resultados reportados por diversas técnicas en la obtención de ZnO:Li tipo-p y los resultados obtenidos en esta tesis.	54
A.1.	Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 10 minutos, temperatura de depósito de 430°C variando el porcentaje de litio (1%-15%).	56
A.2.	Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 10 minutos, temperatura de depósito de 430°C variando el porcentaje de litio (1%-15%).	56
A.3.	Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 10 minutos, temperatura de depósito de 430°C variando el porcentaje de litio (1%-15%).	57
A.4.	Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de 360°C variando el porcentaje de litio (5%-30%).	57

A.5. Continúa depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de 360°C variando el porcentaje de litio (5%-30%).	57
A.6. Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de 380°C variando el porcentaje de litio (5%-30%).	58
A.7. Continúa depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de 380°C variando el porcentaje de litio (5%-30%).	58
A.8. Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de 400°C variando el porcentaje de litio (5%-30%).	58
A.9. Continúa depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de 400°C variando el porcentaje de litio (5%-30%).	59
A.10. Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de 430°C variando el porcentaje de litio (5%-30%).	59
A.11. Continúa depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de 430°C variando el porcentaje de litio (5%-30%).	59

Semiconductores

Resumen: En este capítulo se describen los semiconductores y se explica la física detrás de su funcionamiento, los tipos que existen, así como la importancia que han adquirido en la era moderna y en los avances tecnológicos actuales; en particular en el rubro que comprende esta tesis.

1.1. Introducción

En cuanto a la conductividad eléctrica existen tres tipos de materiales en la naturaleza: metales; excelentes conductores de electricidad, aislantes; no conducen electricidad y semiconductores; dependiendo de ciertas condiciones pueden ser aislantes o presentar un grado menor de conductividad eléctrica que los metales. Desde el punto de vista cuántico estos materiales pueden describirse en términos de la ocupación de sus bandas de energía a muy baja temperatura. Un metal es aquél que tiene la última de sus bandas llena de electrones hasta la mitad, y hay niveles energéticos disponibles dentro de ésta. Por otro lado, los aislantes tienen la última banda ocupada por electrones completamente llena, y la siguiente banda queda completamente llena y separada de la banda anterior por una región muy ancha de energías prohibidas llamada brecha prohibida; de modo que los portadores de carga no pueden cambiar sus niveles energéticos. Finalmente los semiconductores tienen también su última banda ocupada por electrones completamente llena, pero el ancho de la brecha prohibida es suficientemente pequeño para que con un poco de energía térmica algunos electrones pasen a la banda siguiente y generen una pequeña corriente eléctrica; por ello a dicha banda se le conoce como banda de conducción. Un semiconductor tiene una brecha de energía prohibida de unos pocos electron-volts ($1eV$), aunque ese rango es bastante flexible (hasta $4eV$), mientras que la brecha de energía prohibida de un aislante es mayor a $9 eV$, energía a partir de la cual la energía térmica a $300K$ ($25 eV$) no es suficiente para excitar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. La manipulación de la brecha de energía prohibida de un semiconductor y su impurificación con distintos tipos de impurezas es de importancia primordial, y lo que les da una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas, sin embargo los modelos teóricos que predicen y nos ayudan a entender el comportamiento de estos materiales están lejos de ser triviales.

1.2. Tipos de Semiconductores

Los semiconductores pueden ser simplemente elementos, o compuestos químicos, semiconductores orgánicos, o magnéticos. Los semiconductores elementales por excelencia son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge), y juntos son la base estructural para otros semiconductores elementales, por ejemplo, algunos de las columnas V y VI de la tabla periódica como el fósforo (P), sulfuro (S), selenio (Se) y Telurio (Te). Otros semiconductores son los compuestos binarios, formados por combinaciones de elementos de las columnas III-V, II-VI, I-VII. La unión de los elementos III-V considerada ligeramente iónica debido a la diferencia en la electronegatividad produce modificaciones en las propiedades del semiconductor. Conforme se distancian las columnas (II-VI) los semiconductores se vuelven más iónicos aumentando la brecha de energía y por ende disminuyendo la conducción eléctrica. Algunas aplicaciones para estos semiconductores con una brecha mayor es la fabricación de displays y láseres. Los semiconductores formados por las columnas I-VII aumentan aún más la brecha de energía, al punto que a veces se habla de compuestos aislantes. Dicha ionicidad favorece la estructura de sal de roca. Los óxidos, aunque generalmente conocidos por sus propiedades aislantes pueden presentar características semiconductoras. El caso de CuO y CuO_2 ha sido muy estudiado hasta la fecha, sin embargo en general las propiedades de los óxidos, así como las condiciones óptimas de crecimiento no se conocen con claridad; por ello se han visto limitados para aplicaciones. Una excepción es el óxido de zinc cuyas aplicaciones van desde transductores hasta contactos en pantallas táctiles.

1.3. Estructura Cristalina en Sólidos

Un cristal se puede definir en palabras como un arreglo tridimensional periódico. Matemáticamente puede ser descrito en su totalidad mediante tres vectores base primitivos, con la propiedad de invariancia ante cualquier traslación de suma de vectores que sean múltiplos enteros de los vectores base primitivos. La red en el espacio real se puede definir bajo el conjunto

$$R = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (1.1)$$

donde m , n y p son enteros. Dicho conjunto forma una celda unitaria; volumen mediante el cual se puede formar en su totalidad el cristal descrito.

En una primera clasificación existen 7 tipos de estructuras cristalinas (o sistemas cristalinos) que se diferencian por sus vectores base y los ángulos entre éstos. Las estructuras cristalinas indican cuáles son las posibles geometrías que puede adoptar una celda unitaria. En la tabla 1.1 se muestra dicha clasificación.

Sin embargo, la clasificación resulta ambigua para determinar la simetría de estos cristales; por ello se optó por otra clasificación en la cual la simetría es más evidente, se conocen como redes de Bravais, en la figura 1.1 se muestran imágenes de estos tipos y cómo se relacionan con la clasificación anterior. Las redes de Bravais indican

Tipo de Red	Longitudes	Ángulos
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorómbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Romboédrica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Triclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Tabla 1.1: Tipos de sistemas cristalinos dependiendo de la longitud de los vectores base primitivos y los ángulos entre ellos.

la disposición que pueden tomar los átomos, moléculas, etcétera dentro de una celda unitaria. Estas redes se extienden por todo el cristal descrito. Las configuraciones cúbicas (SC, FCC, BCC) son muy importantes entre semiconductores; la estructura del diamante, así como la blenda se pueden considerar como dos redes FCC interpenetradas. En la tabla 1.2 se muestran algunos compuestos semiconductores y la estructura en la que cristalizan, cabe mencionar que algunos compuestos pueden formarse en más de una estructura.

Elemento o Compuesto	Estructura	Cte(s) de red (Å)
Carbon (C)	Diamante	3.56683
Germanio (Ge)	Diamante	5.64613
Silicio (Si)	Diamante	5.43095
Arsenuro de Galio (GaAs)	Blenda de Zinc	5.6533
Nitruro de Galio (GaN)	Wurtzita	$a = 3.189, c = 5.185$
Arsenuro de Aluminio (AlAs)	Blenda de Zinc	5.6605
Arsenuro de Indio (InAs)	Blenda de Zinc	6.0584
Sulfuro de Cadmio (CdS)	Blenda de Zinc	5.8320
Sulfuro de Cadmio (CdS)	Wurtzita	$a = 4.16, c = 6.756$
Óxido de Zinc (ZnO)	Sal de Roca	4.580
Óxido de Zinc (ZnO)	Wurtzita	$a = 3.25, c = 5.2$
Sulfuro de Zinc (ZnS)	Blenda de Zinc	5.420
Sulfuro de Zinc (ZnS)	Wurtzita	$a = 3.82, c = 6.26$

Tabla 1.2: Elementos o compuestos semiconductores importantes, estructura cristalina y constantes de red a 300K.¹⁴

1.3.1. Red Recíproca

Esta red definida en el espacio del vector de onda k juega un papel fundamental en el estudio de estructuras periódicas; en particular cuando se estudia la estructura

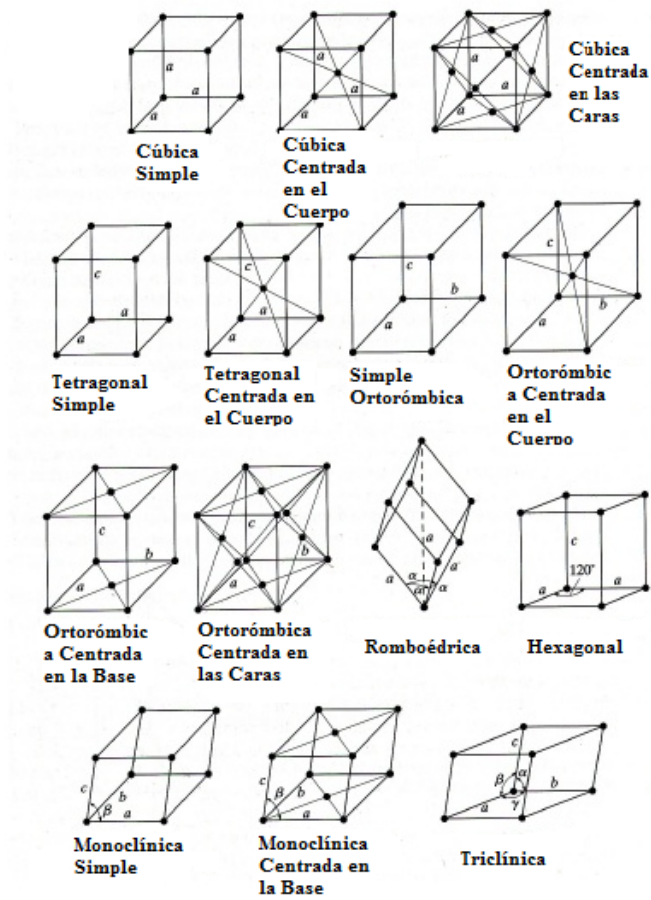


Figura 1.1: Redes de Bravais en 3D.

electrónica y su periodicidad; es decir, la relación E-k (energía-vector de onda). Dicha red se define como el conjunto de vectores de onda K tales que producen ondas planas con la periodicidad de una red de Bravais dada se conoce como la red (o el espacio) recíproco. Debe satisfacer la siguiente relación:

$$e^{iK \cdot (r+R)} = e^{iK \cdot r} \quad (1.2)$$

1.3.2. Estructura de Bandas

Se sabe que los niveles de energía de los electrones en un átomo son discretos, sin embargo, al juntar átomos en cantidades del orden del número de Avogadro estos niveles en conjunto forman bandas de energía; aunque los electrones de los átomos aislados tengan energías iguales, se sabe que al interactuar entre sí el principio de exclusión de Pauli impide que dos o más partículas posean el mismo estado cuántico, por ello los niveles energéticos se desplazan para formar las bandas de energía, en

la figura 1.2 se muestra un esquema de cómo ocurre este proceso. Por supuesto existen otras interacciones que modifican la manera en cómo estas bandas se forman; no es tan sencillo como superponer los niveles de todos los electrones de todos los átomos en cuestión. Una primera interacción a considerar digamos en un sólido sería la de los iones (átomos sin electrones más externos) los cuales atraen a los electrones, y si el sólido muestra alguna periodicidad sería como tener pequeñas trampas igualmente espaciadas dentro de todo el sólido. Aunado a esto se tendría que tomar en cuenta también la interacción entre electrones, entre iones, efectos térmicos, de espín, etcétera.

La estructura de bandas de un sólido no es más que la gráfica de energía contra momento (E-k), la cual se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_k(r) + V(r)\psi_k(r) = E_k(r)\psi_k(r) \quad (1.3)$$

donde $\psi_k(r)$ es la función de onda, y si $V(r)$ es un potencial periódico como el producido por un conjunto de átomos en un cristal las soluciones $\psi_k(r)$ son de la forma:

$$\psi_k(r) = e^{ik\cdot r}U_n(k, r) \quad (1.4)$$

conocida como función de Bloch, donde $U_n(k, r)$ es periódica en el espacio real con periodo igual a la constante de la red que describe al sólido cristalino, mientras que la energía es periódica en el espacio recíproco.

Como se mencionó anteriormente los metales, semiconductores y aislantes se pueden identificar por la estructura de bandas; la relación energía-momento puede ser muy intrincada, y el máximo de la banda de valencia (MBV) no estar situado en el mismo punto en el espacio recíproco que el mínimo de la banda de conducción (MBC), por ello existe otra clasificación que se ejemplifica en la figura 1.3. Un semiconductor cuyo MBV y MBC coincidan en el espacio recíproco se conoce como semiconductor de brecha directa (1.3a), mientras que uno cuyo MBV y MBC no coincidan en el espacio recíproco se le llama semiconductor de brecha indirecta (1.3b).

1.3.3. Tipos de Semiconductores

Existen dos tipos de semiconductores, unos se conocen como semiconductores intrínsecos y para ellos la concentración de portadores en la banda de valencia y la concentración de portadores en la banda de conducción (huecos y electrones respectivamente) es igual entre sí ya que los electrones en la banda de conducción provienen de estados en la banda de valencia que dejan desocupados con carga eléctrica positiva (huecos). Por otro lado están los semiconductores extrínsecos, en los cuales las mencionadas concentraciones difieren entre sí debido a que en la estructura de bandas en la brecha prohibida se han introducido niveles de energía adicionales incrementando la cantidad de uno o los dos portadores pero no en la misma medida. Al proceso descrito anteriormente se le conoce como dopaje, y es fundamental para poder controlar a voluntad características del material; desde la conductividad y

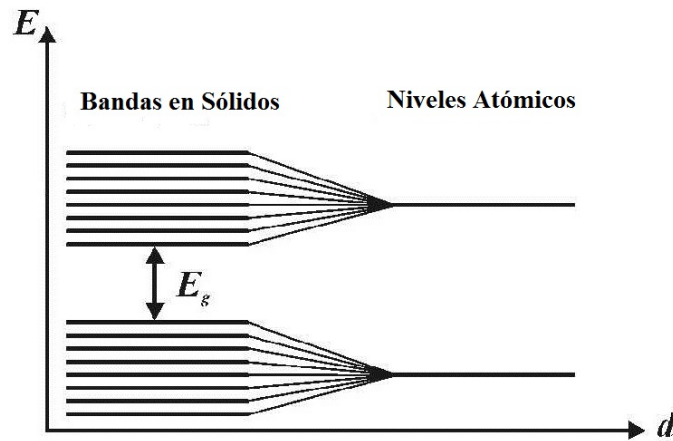


Figura 1.2: Esquema de los niveles de energía atómicos (derecha) y de la formación de bandas de energía en un sólido (izquierda) en función de la distancia.

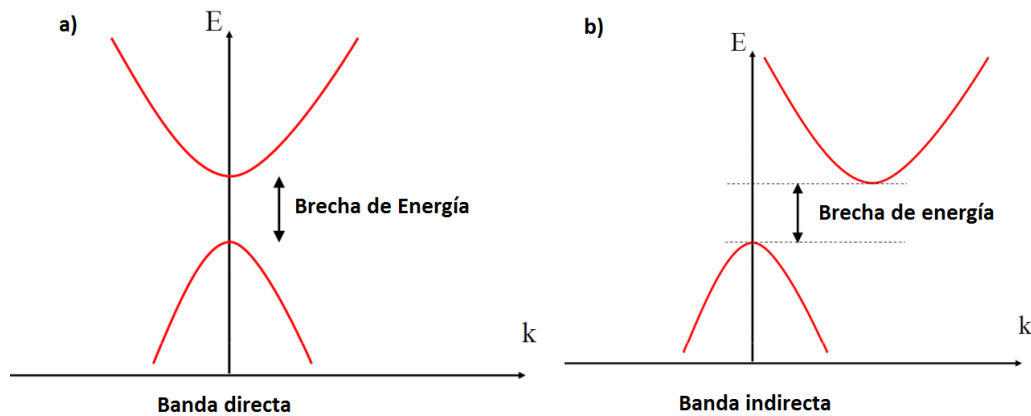


Figura 1.3: Esquema del diagrama de bandas en 1D para un semiconductor de a) brecha directa, y b) brecha indirecta.

movilidad de portadores, hasta propiedades ópticas. A continuación se explicará con más detalle.

Cuando a un material semiconductor en su estado más puro se le añaden (voluntaria o involuntariamente) impurezas (figura 1.4) se crean niveles de energía adicionales. Estos niveles pueden propiciar un aumento en la concentración de electrones o huecos del material; se llaman niveles donadores si brindan electrones a la banda de conducción; se consideran neutros si tienen un electrón y positivos si están desocupados. Niveles aceptores son aquellos que pueden ocupar electrones en la banda de valencia dejando niveles desocupados en la misma; son neutros si están vacíos y negativos si

están ocupados por un electrón.¹⁴

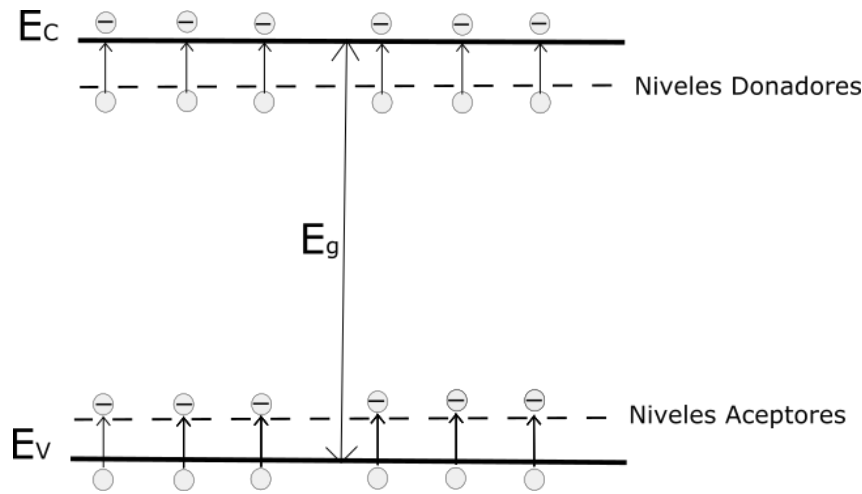


Figura 1.4: Esquema de la brecha prohibida de un semiconductor con niveles aceptores y donadores. Cerca del MBV los niveles introducidos por impurezas son capaces de capturar electrones de la banda de valencia dejando huecos. Mientras que por debajo del MBC los niveles introducidos ceden sus electrones a la banda de conducción generando electrones de conducción.

1.4. Defectos en estructura cristalina

Los defectos en un cristal pueden entenderse como cualquier región del cristal en la cual el arreglo microscópico es muy diferente al arreglo del cristal ideal. Éstos pueden ser superficiales, lineales o puntuales según si la región está acotada en una, dos o tres dimensiones.¹⁵

Las dislocaciones puntuales pueden ser vacancias; sitios en los cuales falta un átomo, intersticiales; átomos que se incorporan en medio de la red, y sustitucionales; éstos ocurren si un átomo (que conforma la red, o una impureza) substituye a un elemento del compuesto en la red.

1.5. Propiedades de Semiconductores

1.5.1. Resistividad y Efecto Hall

La resistividad ρ se define como la constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico E y la densidad de corriente; la conocida ley de Ohm microscópica. Tiene unidades de $[\Omega\text{cm}]$.

$$E = \rho J \quad (1.5)$$

El recíproco de la resistividad se conoce como conductividad $\sigma = 1/\rho$. Para semiconductores con electrones y huecos como portadores de carga, ρ tiene la siguiente

expresión¹⁴:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (1.6)$$

siendo q la carga eléctrica (1.602×10^{19} C), μ_n y μ_p la movilidad de electrones y huecos respectivamente, n y p las concentraciones de electrones y huecos respectivamente. Si $p \gg n$ la relación anterior se reduce a:

$$\rho = \frac{1}{q\mu_p p} \quad (1.7)$$

A partir de la ecuación 1.5 recuperamos la ecuación de la ley de Ohm como sigue:

$$E = \frac{V}{L} = \rho J = \frac{1}{q\mu_p p} \frac{I}{A} \quad (1.8)$$

donde A es el área transversal y L la longitud de la muestra o espesor. Luego:

$$I = \frac{qp\mu_p VA}{L} \quad (1.9)$$

Con la ecuación anterior podemos ver qué parámetros se pueden modificar para optimizar la corriente eléctrica que puede soportar una muestra de un determinado material. Maximizando el flujo de corriente se pueden crear dispositivos que operen a bajos niveles de poder, y que tengan un mayor ancho de banda.

Teóricamente existen varias alternativas para incrementar el flujo de corriente a través de un dispositivo, pero en su mayoría presentan desventajas:

- Incrementar el voltaje: si se incrementa entonces se consume energía adicional y se genera calor.
- Incrementar el número de portadores de carga: existe un límite sobre el número de portadores de carga en un semiconductor antes de alcanzar el valor de saturación o se alcance el límite de solubilidad.
- Incrementar el área transversal de la muestra: el incremento de este parámetro es algo contraproducente para todos los dispositivos que se busca fabricar hoy en día los cuales tienen por objetivo ser livianos, compactos y de fácil manipulación.
- Incrementar la movilidad: la movilidad es el parámetro que mejor podría optimizar el flujo de corriente eléctrica; mediciones mediante efecto Hall son necesarias para caracterizar materiales con alta movilidad de portadores.
- Disminuir el espesor de la muestra.

El funcionamiento del sistema de efecto Hall y las técnicas de medición de las propiedades de transporte mencionadas anteriormente se describen con mayor detalle en el capítulo de técnicas de caracterización.

El efecto Hall es un fenómeno descubierto por el físico estadounidense Edwin Herbert Hall y se produce al hacer circular una corriente eléctrica en un material mientras éste está inmerso en un campo magnético perpendicular a la dirección en la que fluye la corriente. Como se muestra en la figura 1.5 una diferencia de potencial V_x es aplicada en la dirección X generando una corriente eléctrica. Si durante el flujo de carga aplicamos un campo magnético perpendicular B_z los portadores de carga experimentarán una fuerza (de Lorentz) perpendicular tanto al voltaje V_x como al campo magnético B_z ; esto es, en la dirección Y; y dependiendo de si son electrones o huecos se acumularán en lados opuestos. Conforme éstos aumentan en cantidad la fuerza de Lorentz es contrarrestada por la diferencia de potencial ejercida entre electrones y huecos produciendo un campo eléctrico E_y . A la diferencia de potencial se le conoce como voltaje Hall V_H .

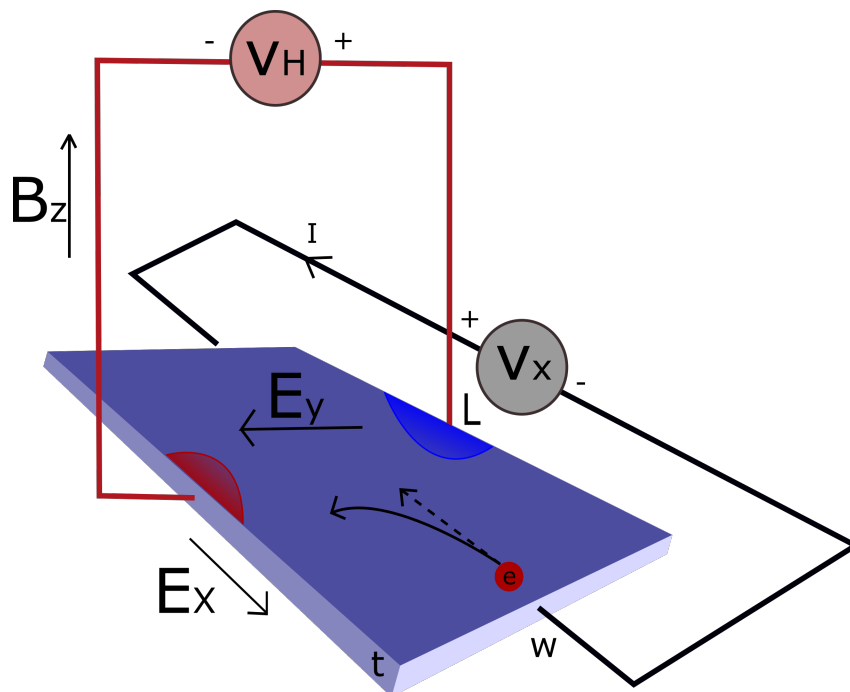


Figura 1.5: Esquema del efecto Hall al aplicar un campo magnético perpendicular a una corriente eléctrica.

El campo Hall puede medirse, y está dado por:

$$E_y = V_y/W = R_H J_x B_z \quad (1.10)$$

siendo J_x la densidad de corriente, y la cantidad R_H se conoce como coeficiente Hall, dado por¹⁶

$$R_H = r \frac{p - b^2 n}{q(p + bn)^2} \quad (1.11)$$

donde $b = \mu_n/\mu_p$ y $r = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$; el parámetro τ es el tiempo libre medio entre colisiones de portadores de carga que depende de la energía de los mismos.

1.6. Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor formado por elementos de las columnas II y VI cuyo enlace es iónico fuerte. Éste comenzó a estudiarse en la década de los 50's del siglo XX, y tuvo su auge a mediados de la década de los 70's; sin embargo, entre la década de los 80's y mitad de los 90's las investigaciones sobre este compuesto disminuyeron de manera importante principalmente debido a la incapacidad de convertir a este compuesto en semiconductor tipo n o tipo p, aunado a que la tendencia de estudiar materiales en bulto (lo que se había estado realizando con el ZnO) cambió radicalmente a materiales de baja dimensionalidad, campo que en ese entonces era exclusivo para compuestos III-V. Fue hasta mediados de la década de los 90's que el interés sobre ZnO resurgió con la novedosa posibilidad de crecimientos epitaxiales, nanotubos, puntos cuánticos, entre otros, con la finalidad de producir un material para la optoelectrónica y láseres azules y ultravioleta, junto con el ya existente nitruro de galio (GaN), un material ferromagnético cuando es dopado para espintrónica, y un óxido conductor altamente conductivo más barato que el ITO. Todos estos materiales ya existen en la actualidad, sin embargo las dificultades para crecer ZnO tipo p han perdurado.

1.6.1. Propiedades Generales

Es un material de color blanco, inoloro, e insoluble en agua, se encuentra en la naturaleza como mineral zincita (cincita), pero la mayor cantidad se produce sintéticamente. Generalmente se encuentra en estructuras cristalinas como la blenda de zinc, y la fase wurtzita hexagonal siendo esta última la más abundante y estable a temperatura ambiente, aunque la blenda de zinc puede tener una buena estabilidad si se crece en sustratos con estructura cúbica. Ambas con centros tetrahedrales. En la figura 1.6 se muestra la estructura más estable de este compuesto inorgánico

1.6.2. Propiedades Estructurales

Centrándonos en la fase wurtzita hexagonal se tienen 2 parámetros para definir la estructura: a y c , con una razón $c/a = \sqrt{8/3}$ (también se muestran en la figura 1.6). Esta estructura consiste en dos redes hexagonales interpenetradas desplazadas entre ellas con respecto al eje c una cantidad $u = 3/8 = 0.375$ (en la estructura ideal). Dicha cantidad se define como la longitud del enlace paralelo al eje c en unidades de c . Experimentalmente los valores tanto de u como de c/a se han encontrado en los intervalos $0.3817 - 0.3856$ y $1.593 - 1.6035$ respectivamente.¹⁷

La estructura de bandas del óxido de zinc está formada principalmente por los orbitales s del zinc, y los orbitales p del oxígeno: debido a la diferencia de electronegatividad de los elementos se tiene un enlace iónico. La banda de conducción

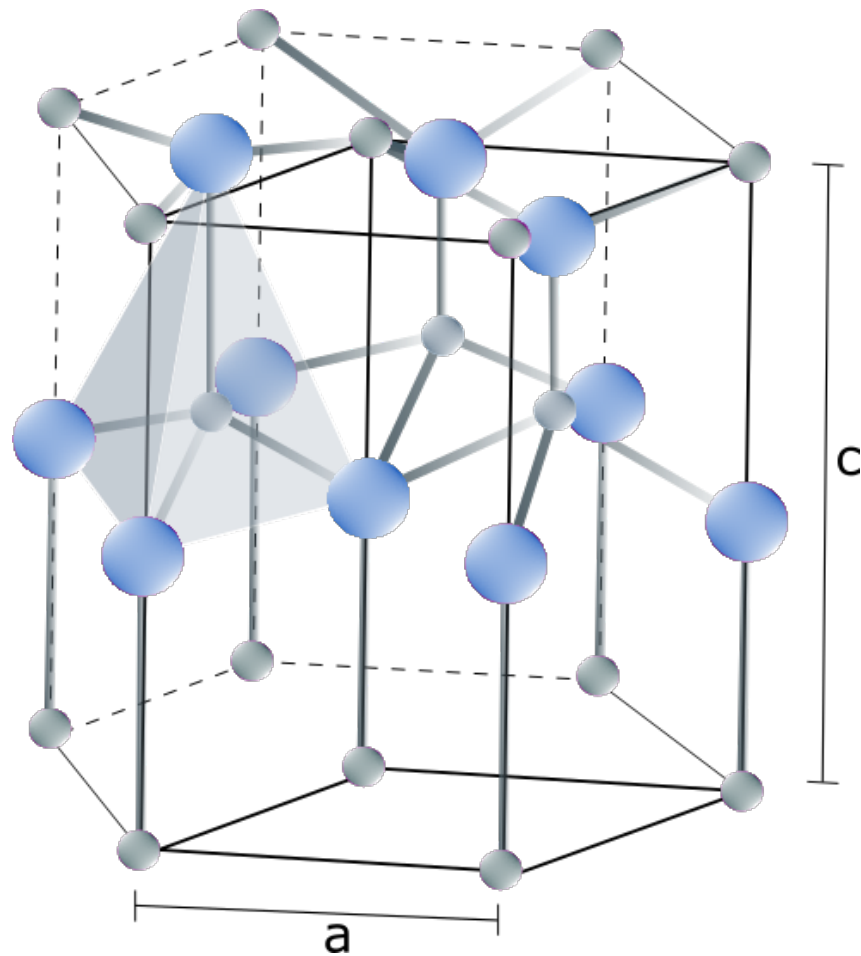


Figura 1.6: La fase Wurtzita del óxido de zinc. Las esferas grises son átomos de zinc, las azules son átomos de oxígeno, cada uno de ellos unidos a cuatro átomos formando el centro tetrahédrico.

(BC) es generada por los orbitales 4s del Zn^{2+} , mientras que las bandas de valencia (BV) en la parte superior son generadas por una combinación de orbitales 2p del O^{2+} y de niveles 3d del Zn^{2+} .¹⁸ Mediante cálculos teóricos hechos por la aproximación local de la densidad utilizando auto-interacción corregida de pseudopotenciales atómicos (LDA-SIC-PP por sus siglas en inglés) se calcula la estructura de bandas del ZnO, que se muestra en la figura 1.7 De acuerdo con los cálculos hechos la estructura de bandas indica que el ZnO es un semiconductor de banda directa con una brecha prohibida de 3.77 eV; valor un poco mayor comparado con el experimental de 3.4 eV.¹⁹

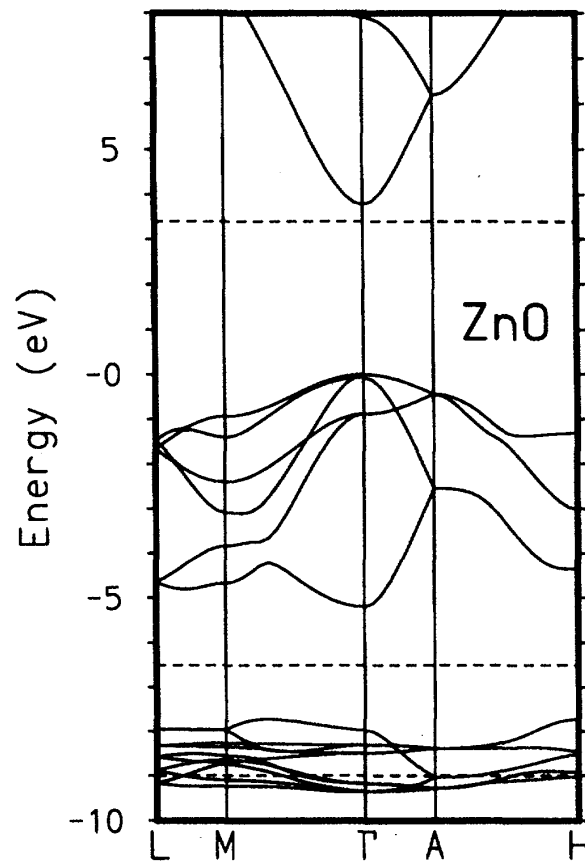


Figura 1.7: Estructura de bandas del óxido de zinc obtenida por medio de cálculos teóricos hechos con la aproximación local de la densidad.¹⁹

1.6.3. Propiedades Eléctricas

Como se ha mencionado anteriormente el óxido de zinc es atractivo por sus propiedades eléctricas y optoelectrónicas. Su gap de energía directa de 3.37eV lo hace un material capaz de ser operable a bajas o altas temperaturas, ruptura dieléctrica a altos voltajes y capacidad para ser sometido a campos eléctricos de gran magnitud, además de ser traslúcido. Su energía de amarre de excitón de 60meV a temperatura ambiente lo hace ideal para diodos emisores de luz (LEDs) ya que es considerada grande comparada con la de otros semiconductores binarios (25meV). La concentración de electrones reportada por varias técnicas de crecimiento es del orden de $10^{17}cm^{-3}$ y movilidades de aproximadamente $100cm^2V^{-1}s^{-1}$. Cabe mencionar que estos valores difieren de aquellos del óxido de zinc en bulto.¹⁷

1.6.4. Defectos Nativos

Los defectos a los que nos referiremos en este párrafo son los puntuales. Hay seis defectos nativos en este compuesto: vacancia de oxígeno (V_O), oxígeno intersticial (O_i), sustitucional de oxígeno (Zn_O), vacancia de zinc (V_{Zn}), zinc intersticial (Zn_i) y sustitucional de zinc (O_{Zn}). Estos defectos son en gran medida responsables de las propiedades ópticas y eléctricas del compuesto, así como del tiempo de vida medio de los portadores de carga minoritario, efectos de luminiscencia, además de los mecanismos de difusión relacionados con los procesos de crecimiento de los materiales. Para el caso de las propiedades eléctricas, se atribuye que la compensación de conductividad tipo n o tipo p en un semiconductor es debida a estos defectos; si un semiconductor es tipo n la formación de defectos aceptores se ve favorecida, viceversa para semiconductores tipo p; es decir; conforme mayor sea la relación entre portadores mayoritarios y minoritarios un proceso de compensación comienza para alcanzar un equilibrio. En particular en el óxido de zinc, el tipo de conductividad se relaciona mucho con estos defectos (Zn_i y V_o), sin embargo la alta concentración de portadores y conductividad reportada para ZnO es mayor que la concentración de estos defectos en el compuesto, por ende se cree que podría haber algún otro factor o impureza que esté fungiendo un papel de donador fundamental. para la conducción tipo n en el ZnO. En la tabla 1.3 se muestran las características de los defectos nativos del ZnO; cómo están relacionados con el tipo de conductividad, si los niveles son profundos (deep); es decir; niveles que se encuentran cerca del nivel de Fermi, y es difícil que contribuyan a la generación de huecos o electrones; o superficiales (shallow); es decir; niveles aceptores (donadores) que se encuentran a pocas decenas de meV por encima (debajo) del MBV (MBC), y por ende contribuyen a la generación de huecos (electrones). Así como las condiciones en las que se ve favorecida la formación.

Defecto	Tipo	Favorabilidad de Formación	Energía de Transición
V_O	Donador	Fácil (poco O)	Deep/Shallow
Zn_i	Donador	Fácil (poco O)	Shallow
Zn_O	Donador	Medio (poco O)	Shallow
V_{Zn}	Aceptor	Medio (rico O)	Deep/Shallow
O_{Zn}	Aceptor	Difícil (rico O)	Deep
O_i	Aceptor	Medio (rico O)	Deep

Tabla 1.3: Defectos nativos del óxido de zinc, el tipo de niveles que introducen, y el tipo de conductividad con el que están asociados.⁴

Mediante cálculos hechos con la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) se ha determinado que el hidrógeno intensifica la concentración de

electrones en la BC en el ZnO²⁰; efecto curioso considerando que este elemento es anfótero en los demás materiales; es decir; actúa como donador o aceptor de acuerdo con el tipo de partícula que sea el portador mayoritario para balancear la cantidad con la de portadores minoritarios. En el óxido de zinc la energía de ionización está entre $30 - 40\text{meV}$. La concentración de defectos en equilibrio termodinámico en el régimen diluido está dado por:

$$c = N_c e^{\frac{-E^f}{k_B T}} \quad (1.12)$$

donde N_c es el número de sitios por unidad de volumen en los que se puede formar el defecto, E^f la energía de formación del defecto, k_B la constante de Boltzmann, y T la temperatura. Claramente la concentración de defectos será menor para E^f más grandes. Esta energía depende principalmente de los potenciales químicos de los constituyentes del material (en este caso Zn y O) y de los compuestos a partir de los cuales se obtienen. Entonces la energía de formación de un defecto, supongamos una vacancia de oxígeno con carga q en el óxido de zinc está dada por:²¹

$$E^f(V_O^q) = E_{tot}(V_O^q) - E_{tot}(ZnO) + \mu_O + q(E_F + E_{MBV}) \quad (1.13)$$

donde $E_{tot}(V_O^q)$ es la energía de la celda que contiene la vacancia de oxígeno con carga q , $E_{tot}(ZnO)$ es la energía del cristal perfecto de ZnO en la misma celda, μ_O es el potencial químico del oxígeno, E_F la energía de Fermi. La expresión de la ecuación 1.13 se puede utilizar para cualquier defecto nativo del compuesto. La energía de formación depende de las condiciones de crecimiento; en particular de las cantidades de zinc y de oxígeno en el ambiente. En la figura 1.8 se muestran las energías de formación en función de la energía de Fermi.

Podemos observar en dicha figura que las energías de formación correspondientes a defectos aceptores se ven favorecidas en condiciones ricas en oxígeno, y para niveles de Fermi próximos al MBC, mientras la energía de formación de defectos donadores disminuye en condiciones ricas en zinc, y para niveles de Fermi cercanos al MBV. Es importante resaltar que la formación de uno y otro tipo de defecto (donador o aceptor) aumenta en la medida necesaria para restablecer la neutralidad del sistema.

1.6.5. Impurezas en el Óxido de Zinc

En la actualidad el óxido de zinc ha sido estudiado y sintetizado en diferentes estructuras con una variedad extensa de agentes impurificantes; algunos de ellos son: Al, In, F, Ga, Si^{22,23} todos ellos mostrando propiedades ópticas y eléctricas (conductividad tipo n) notablemente buenas. Por otro lado estudios teóricos para conseguir semiconductores tipo p con base en el ZnO utilizando elementos de la columna I, columna V, o métodos de codopaje han sido reportados^{24,25,26,27,28,29}; así como experimentos por diversas técnicas (Sputtering, Sol-Gel, Láser pulsado, CVD) que han reportado conducción tipo p^{30,31,32,33,34}.

Dos de los elementos más prometedores para lograr la conducción tipo p en el ZnO es con Nitrógeno y Litio. Por un lado el Nitrógeno crea niveles aceptores

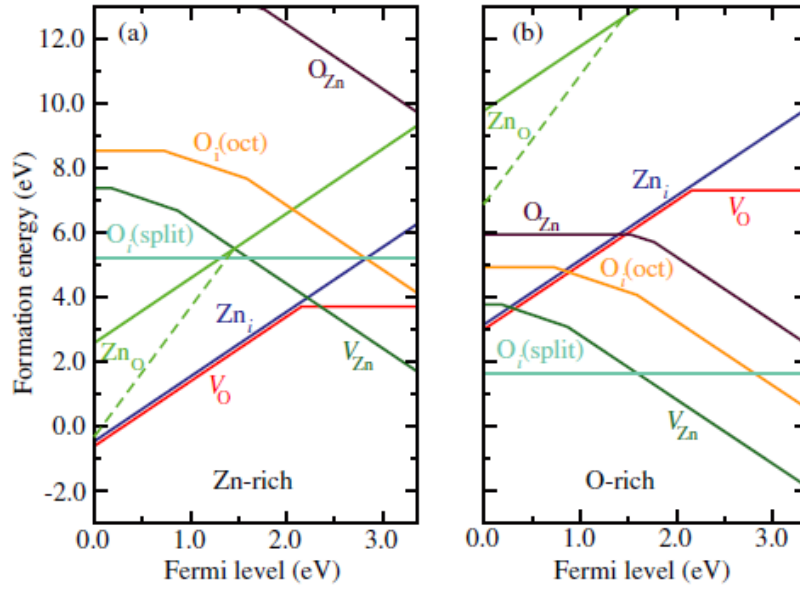


Figura 1.8: Energía de formación de los defectos nativos del óxido de zinc en función de la energía de Fermi calculadas mediante la aproximación local de la densidad (LDA por sus siglas en inglés). De lado izquierdo corresponden a condiciones ricas en zinc, de lado derecho corresponden a condiciones ricas en oxígeno. Las pendientes corresponden a cambios en los estados de carga.²¹

substituyendo al oxígeno que rápidamente pueden ser compensados por defectos nativos o por el mismo nitrógeno incorporado en la red en otra configuración; ya sea como $(N_2)_O$ o como complejo $N_O - (N_2)_O$ volviendo al material muy resistivo.³⁵ Esto lleva a pensar que la fuente de N es de fundamental importancia; reportes indican que el Nitrógeno molecular es más bien donador, mientras que el Nitrógeno atómico crea niveles aceptores, y la utilización entre NO , N_2O , NO_2 y N_2 podría influenciar el tipo de conductividad.^{36,37}

Por otro lado el Litio con su poca afinidad electrónica y abundancia en estado ionizado (Li^+) tiende a fungir como aceptor con cierta controversia radicada en si los niveles de energía creados son profundos o superficiales. Como sustituto del Zn (Li_{Zn}) crea niveles aceptores cerca del MBV, mientras que como Li_i crea niveles donadores o aceptores profundos que merman la conductividad generando complejos $Li_{Zn} - Li_i$. Por ello se ha estudiado y reportado la posibilidad de codopar con Litio y otro elemento.³⁸ En la figura 1.9 se muestra una gráfica con las energías de formación de los defectos más comunes del ZnO:Li en condiciones ricas en oxígeno a) y ricas en zinc b). Los cálculos fueron realizados mediante la teoría de funcional de la densidad híbrida (HDF por su siglas en inglés), y por la aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

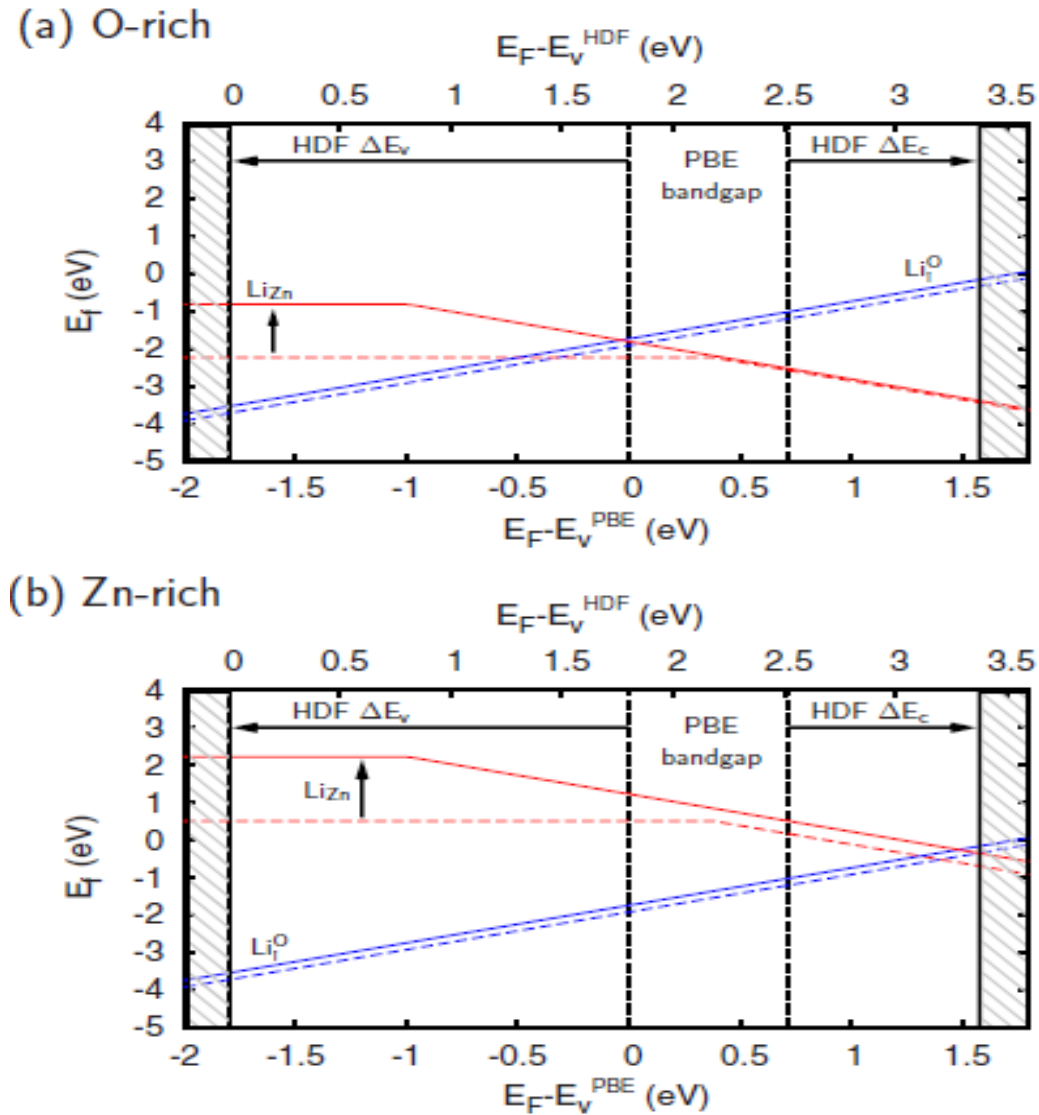


Figura 1.9: Energías de formación de Li_{Zn} y Li_i^O (litio intersticial en estructura octahedral) para a) condiciones ricas en oxígeno, y b) condiciones ricas en zinc. Las líneas sólidas corresponden a los cálculos por HDF, mientras que las líneas a trozos corresponden a cálculos por PBE.²⁶

1.7. Método de Tauc

Este método fue desarrollado por Tauc para calcular la brecha de energía prohibida (gap) de materiales en película delgada amorfos; sin embargo en la actualidad este método se ha extendido a materiales en película delgada cristalinos. De acuerdo con el método el coeficiente de absorción por la energía ($\alpha h\nu$) elevado a la n tiene una relación lineal con la energía a partir de la cual se puede determinar el gap por medio

de la siguiente ecuación³⁹:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1.14)$$

donde α es el coeficiente de absorción, A una constante de proporcionalidad, E_g la energía del gap, y n un valor constante que depende de la transición electrónica que se lleva a cabo:

- 1/2 para transiciones directas permitidas
- 3/2 para transiciones directas prohibidas
- 2 para transiciones indirectas permitidas
- 3 para transiciones indirectas prohibidas

En el caso del ZnO se sabe que la transición es de brecha directa.

Para calcular el coeficiente de absorción se hace uso de los datos del espectro de transmitancia obtenidos por espectroscopía UV-Vis, y con ayuda de la ley de Beer se obtiene la relación

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha z} \quad (1.15)$$

siendo I la intensidad de radiación transmitida, I_0 la intensidad de radiación de la fuente, y z la longitud recorrida por la radiación o el espesor en el caso de una película delgada. Por otro lado se tiene que la absorción óptica de un medio puede ser cuantificada también mediante la absorbancia dada por:

$$Abs = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (1.16)$$

entonces substituyendo 1.15 en 1.16 se puede obtener la siguiente relación:

$$\alpha = 2.303 \frac{Abs}{z} \quad (1.17)$$

Técnicas de Síntesis

Resumen: En este capítulo se describen brevemente las técnicas para crecimiento de películas delgadas; desde técnicas físicas, hasta técnicas químicas. Se describe con detalle la técnica de depósito por vapor químico empleada en esta tesis: Rócío Pirolítico Ultrasónico (RPU), se compara con otras técnicas similares y se exponen sus ventajas frente a éstas; así como otros beneficios en cuanto a la síntesis de películas delgadas.

2.1. Introducción

Las técnicas de depósito de películas delgadas son de gran importancia para la electrónica y tecnología de semiconductores ya que dependen en gran medida de películas delgadas para su desarrollo; desde componentes en circuitos integrados hasta recubrimientos a nivel industrial y gran escala para diversos fines.

Las técnicas de depósito de películas delgadas se clasifican en dos rubros principales: depósito por vapor físico (PVD por sus siglas en inglés) y depósito por vapor químico (CVD por su siglas en inglés). El primero consiste en el depósito sobre un sustrato de un compuesto que es liberado de una fuente. El depósito se lleva a cabo mediante procesos mecánicos, electromecánicos o termodinámicos. Mientras que el segundo consiste en el depósito del resultado (compuesto) de una reacción química que se lleva a cabo sobre la superficie del sustrato en el cual se deposita, esta reacción química proveniente de compuestos en una mezcla de fluidos volátiles. Por supuesto conforme estas técnicas se han usado han ido adaptándose a los fines que buscan por lo que muchas técnicas combinan estos dos tipos de procesos creando una tercera clasificación, las técnicas físico-químicas. En la figura 2.1 se muestran los nombres de las técnicas más comunes y estudiadas en su respectivo rubro.

2.2. Rócío Pirolítico Ultrasónico

El proceso de pirólisis consiste en el transporte de un rocío para posteriormente llevar a cabo la descomposición química de los componentes; en este caso particular el rocío es generado por un atomizador ultrasónico en el rango de frecuencia de 100kHz-10MHz.⁴⁰ El proceso comienza cuando una fuente de alta frecuencia se pone en contacto con el fluido de la solución precursora, por medio de transferencia de momento se crea un géiser de rocío del fluido en cuestión sobre su superficie el cual es resultado de vibraciones sobre la superficie y cavitación en la interfaz en contacto

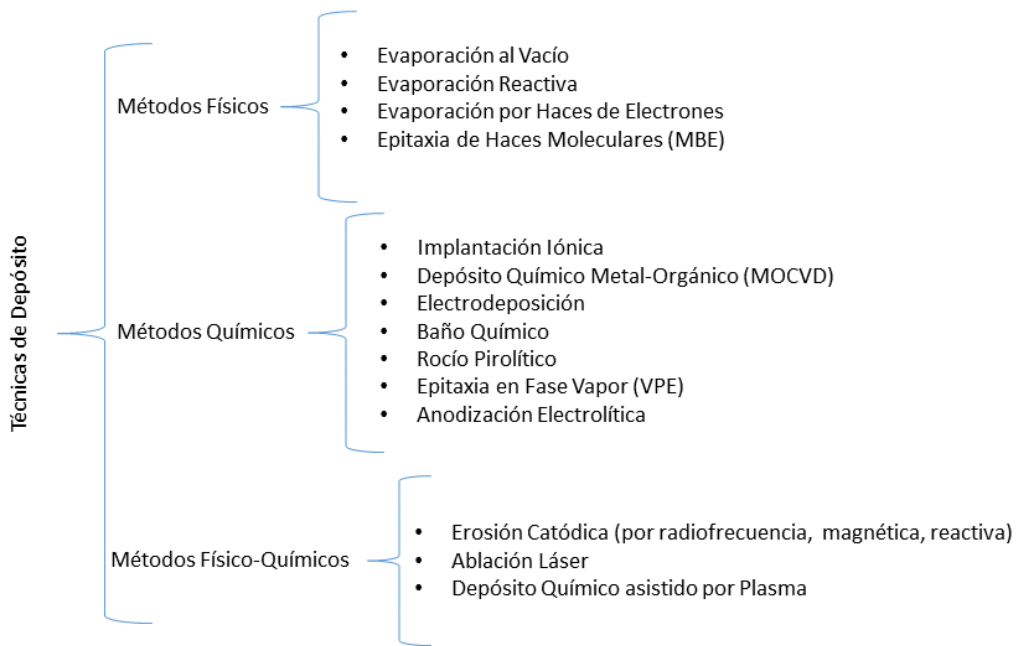


Figura 2.1: Clasificación de las técnicas para la síntesis de películas delgadas.

con la fuente ultrasónica.

Esta técnica se lleva a cabo en dos cámaras independientes: la cámara de atomización, y el reactor de pirólisis. El géiser junto con el rocío es generado en la cámara de atomización la cual está conectada con la cámara de pirólisis mediante una boquilla o manguera para transportar los reactantes en solución. Éstos son transportados con ayuda de un gas de arrastre (comúnmente oxígeno o nitrógeno). En la cámara de pirólisis donde se encuentra el substrato en contacto con un baño térmico (estaño) se lleva a cabo el proceso de pirólisis con ayuda de un flujo de la misma naturaleza que el gas de arrastre, y que funge como director del rocío. Esta reacción química produce una película delgada sobre el substrato. Se distinguen entonces tres etapas que conforman la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

2.2.1. Atomización

Una solución precursora líquida se coloca en la cámara de atomización en la cual se tiene un transductor piezoeléctrico que genera vibraciones ultrasónicas; en contacto con la solución estas vibraciones transfieren momento a la solución generando en la superficie de la misma un géiser. Conforme la amplitud de las ondas de vibración aumenta el géiser se desintegra en un rocío continuo y uniforme ideal para el depósito por vapor químico de películas delgadas como se muestra en la figura 2.2.

Existen varios métodos para la atomización de soluciones líquidas además de la ultrasónica, tales como la atomización por presión, electrostática, por vibración capilar, entre otras, sin embargo la ultrasónica presenta la ventaja de producir una distribución muy angosta de tamaños de gota de rocío comparada con la de los otros procesos de atomización. Esto a su vez se traduce en películas más homogéneas y menos rugosas, además de una reducción en las temperaturas de depósito necesarias.



Figura 2.2: Generación de un géiser sobre una superficie líquida por medio de vibraciones ultrasónicas.

2.2.2. Transporte

El transporte de la solución precursora se lleva a cabo con ayuda de un flujo llamado de arrastre que se introduce en la cámara de atomización. Por una diferencia de presión entre ambas cámaras el rocío se traslada por la manguera hasta la cámara de pirólisis. Por efecto de las vibraciones producidas parte de la solución puede cambiar de fase, por lo que es importante que la manguera tenga la longitud suficiente para una recondensación pero no sea muy larga para evitar que la coalescencia entre gotas aumente considerablemente el tamaño de las mismas. Adicionalmente se utiliza un flujo director para direccionar el rocío de la solución precursora al sustrato en el cual crecerá la película delgada.

2.2.3. Pirólisis

Este proceso puede ocurrir de cuatro maneras diferentes dependiendo de la temperatura en el sustrato; sólo una de ellas, a la temperatura correcta se considera estrictamente como depósito por vapor químico. Si la temperatura no es la óptima puede haber depósito sobre el sustrato pero las propiedades pueden verse afectadas y en general se tiene un depósito pobre en todas las características. En la figura 2.3 se esquematizan los procesos de pirólisis en función de la temperatura del sustrato. De izquierda a derecha tenemos un aumento en la temperatura. Para temperaturas bajas el solvente en la solución precursora no alcanza a evaporarse por completo y llega en estado líquido a la superficie del sustrato produciendo una película poco

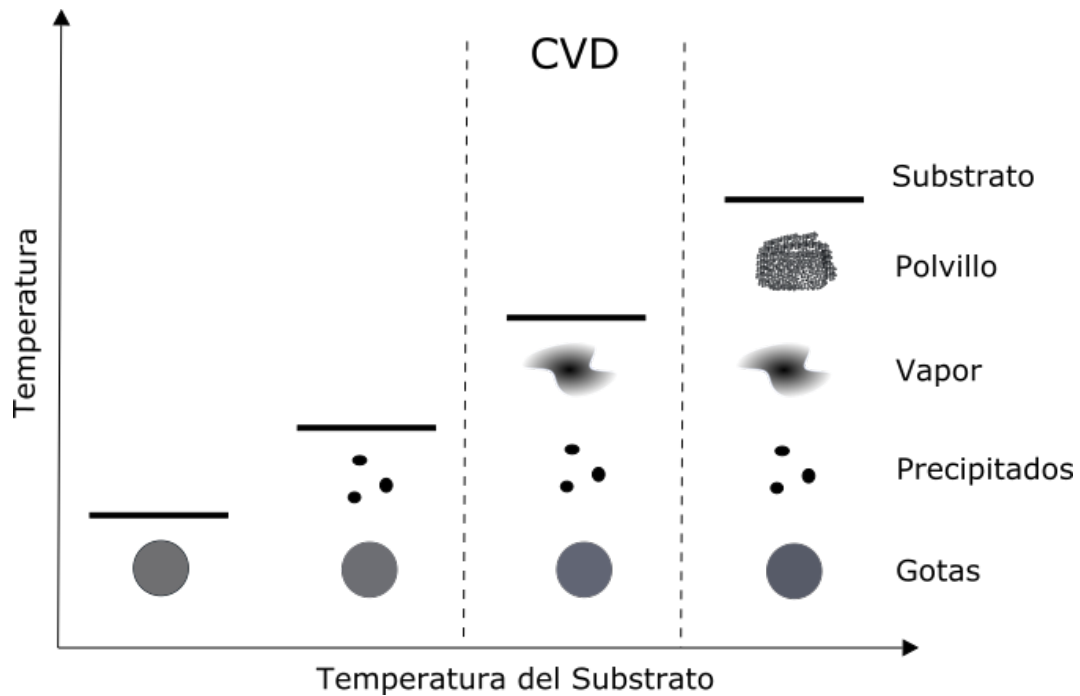


Figura 2.3: Esquemas de los posibles procesos de pirólisis según la temperatura en el sustrato.

uniforme, de mal aspecto y con poca adherencia. Para temperaturas un poco mayores el solvente se evapora prácticamente en su totalidad, sin embargo la temperatura no es suficiente para que se lleven a cabo las reacciones químicas requeridas: el depósito también es poco uniforme, con manchas y baja adherencia. Si seguimos aumentando la temperatura el solvente se evapora por completo, justo sobre el sustrato llega un vapor con los precursores los cuales reaccionan químicamente en la superficie del sustrato generando una película homogénea de muy buen aspecto y con excelente adherencia. Este es el proceso que estrictamente se conoce como depósito por vapor químico. Para temperaturas más altas el solvente se evapora y la pirólisis se lleva a cabo muy lejos del sustrato ocasionando que sólo se deposite un polvillo de los precursores en estado sólido.

2.2.4. Parámetros Principales

La principal ventaja de esta técnica como ya se mencionó con anterioridad es el tamaño de las gotas que componen el rocío. La distribución del tamaño de gota por la técnica de rocío pirolítico neumático es mucho más ancha que la distribución del RPU. Para un rango de frecuencia de $70kHz - 3MHz$ el tamaño de gota varía entre $2 - 30\mu m$. Además el tamaño promedio es más pequeño, lo que genera películas más homogéneas y compactas en el caso neumático.

El tamaño de gota es proporcional a la longitud de onda capilar λ_c , está dado

por la fórmula:

$$D = \alpha \lambda_c \quad (2.1)$$

donde α es una constante, y λ_c está dada por:

$$\lambda_c = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

con σ la tensión superficial del fluido, ρ la densidad y f la frecuencia ultrasónica.

Pese a ser una técnica de bajo costo ya que no utiliza tecnología de vacío, y es aplicable a extensas superficies para la industria existen varios parámetros que se deben de controlar minuciosamente para lograr películas delgadas de alta calidad. Estos parámetros se pueden dividir en dos categorías dependiendo de si son involucrados en la cámara de atomización o en la cámara de pirólisis. Los parámetros de atomización son:

- Fuente ultrasónica.
- Gas de arrastre.
- Altura de la solución precursora.
- Propiedades físicas de la solución precursora como densidad, viscosidad, tensión superficial.
- Concentración de los precursores y molaridad en la solución precursora.

Mientras que los parámetros de pirólisis son:

- Los precursores a partir de los cuales mediante la pirólisis se pretende obtener el compuesto a depositar.
- La naturaleza y/o propiedades físicas de los solventes.
- Temperatura de depósito o temperatura en el substrato.
- El substrato.
- Los gases que se utilicen para el flujo de arrastre y el flujo director.
- Tiempo de depósito.

Técnicas de Caracterización

Resumen: Se mencionan las técnicas que se utilizaron para la caracterización de las películas delgadas de ZnO:Li. Perfilometría de contacto para determinar espesores, espectroscopía UV-Vis para determinar propiedades ópticas y comparar el espesor obtenido mediante perfilometría, efecto Hall por método de Van der Pauw para estudiar propiedades eléctricas (concentración, movilidad, resistividad, etcétera), difracción por rayos X (XRD) para conocer la estructura y tamaño de grano, y análisis termo gravimétrico (TGA) para determinar las temperaturas de descomposición de los precursores.

3.1. Introducción

El proceso de caracterización de un material se refiere al estudio, medición y prueba de las propiedades del material. Hay definiciones que acotan el rubro de propiedades únicamente a aquellas que involucran la estructura microscópica, y otras que se refieren a cualquier proceso de análisis de materiales incluyendo técnicas macroscópicas como pruebas mecánicas, cálculos de densidad y análisis térmicos. Si sólo la primera definición fuera válida el término de caracterización no tendría más de siglo y medio de antigüedad, pero el estudio y medición de muchas otras propiedades se remonta a varios siglos atrás.

La caracterización de materiales ha estado en constante desarrollo y evolución desde el momento que consideremos como inicio; técnicas como microscopía por electrones, o la espectrometría de masas de iones secundarios han generado una revolución en la manera de visualizar los componentes y las estructuras de los materiales. Lo que es un hecho es que sin la caracterización de materiales sería imposible el entendimiento de los mecanismos que subyacen a las propiedades de los materiales, tampoco sería posible conseguir aplicaciones tan refinadas y específicas.

El desarrollo de nueva tecnología depende en gran medida de la colaboración interdisciplinaria entre diferentes ciencias; química, física, biología. Y la interpretación de resultados de la caracterización de materiales requiere de diversos enfoques; más aún; de una visión en conjunto diferente y complementaria que ha dado origen a nuevos campos como la nanotecnología.

3.2. Perfilometría

Esta técnica de caracterización nos permite determinar tanto el espesor como la rugosidad de una película delgada por medio de un perfil obtenido con una punta o estilete con propiedades piezoeléctricas. En la figura 3.1 se ejemplifica el funcionamiento de este equipo. El estilete que es extremadamente sensible al tacto realiza un barrido de determinada longitud; éste capta la topología de la superficie en términos de voltaje los cuales después se interpretan como diferencias de altura.

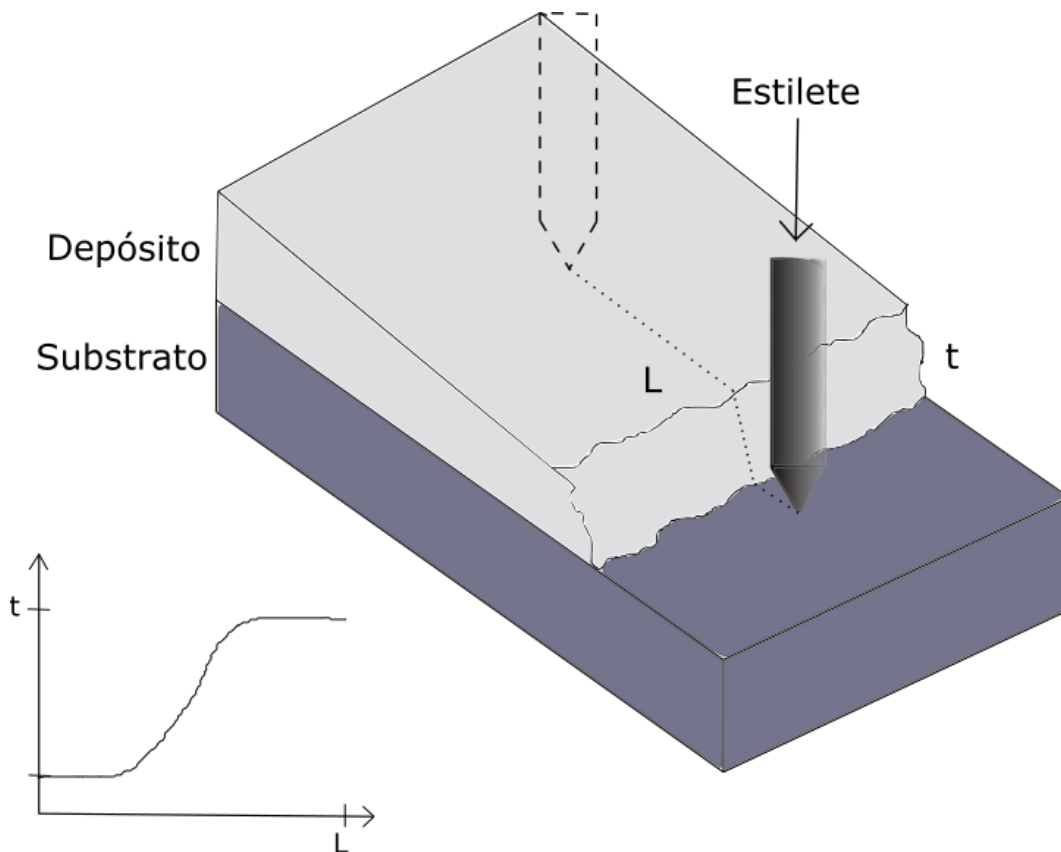


Figura 3.1: Esquema del barrido sobre una película delgada del estilete de un perfilómetro de contacto.

3.3. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis es una técnica de caracterización óptica que utiliza radiación electromagnética en el rango del visible y longitudes de onda cercanas a este rango. Este instrumento puede calcular la transmitancia de una muestra transparente o reflectancia y mide la intensidad de luz que llega a un detector después de interactuar

con la muestra y la compara con la intensidad de luz inicial.

Esta técnica puede ayudarnos a determinar el espesor de una película delgada transparente utilizando ya sea en el espectro de transmitancia o reflectancia en función de una de dos variables:⁴¹

- Ángulo de incidencia variable con longitud de onda fija (**V**ariable **A**ngle **M**onochromatic **F**ringe **O**bservation).
- Longitud de onda variable con ángulo de incidencia fijo (**C**onstant **A**ngle **T**ransmission **I**nterference **S**pectroscopy).

Con cualquiera de estos dos métodos, y conociendo el índice de refracción de la muestra se puede determinar el espesor de la misma.

El modelo considera las transmisiones (o reflexiones) múltiples a través de la película depositada y un sustrato transparente. Ubicando los máximos y mínimos en cualquiera de los dos espectros podemos obtener una expresión en función del índice de refracción y la longitud de onda para el espesor t de la película; éste está dado por:

$$t = \frac{M_{12}\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(n_1^2 - \sin^2(\theta_0))^{1/2}} \quad (3.1)$$

donde M_{12} es un entero o semientero, λ_1 y λ_2 son las longitudes de onda correspondientes a dos máximos o mínimos, o un máximo y un mínimo adyacentes entre sí en el espectro de transmitancia, n_1 el índice de refracción de la muestra, y θ_0 el ángulo de incidencia de la luz. El valor de M_{12} será igual a la unidad si se seleccionan máximos (o mínimos) consecutivos, y será $1/2$ si se selecciona un máximo y un mínimo adyacentes o viceversa. La expresión 3.1 se puede simplificar si el ángulo de incidencia es normal a la muestra.

$$t = \frac{M_{12}\lambda_1\lambda_2}{2n_1(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (3.2)$$

3.4. Efecto Hall. Método de Van der Pauw

La técnica de efecto Hall es la más conocida y usada para conocer las propiedades de transporte de muestras sólidas utilizando el voltaje Hall producido al aplicar una corriente a través de una muestra inmersa en un campo magnético transversal a la corriente eléctrica. Aunado a esto se requiere conocer primero la resistividad de la muestra; para ello se hace uso del método de Van der Pauw. Con esta técnica se puede calcular la concentración de portadores mayoritarios (electrones o huecos), movilidad, resistividad (conductividad), coeficiente Hall, y magnetorresistencia.

De manera general la resistividad de un material se puede medir cortándolo en forma de barra haciendo que una corriente pasa a través de dicha barra, y midiendo las diferencias de potencial de manera perpendicular a como fluye la carga; una forma simple que para materiales semiconductores requiere de geometrías más complicadas. En el caso de un material semiconductor bidimensional de forma arbitraria existen cinco condiciones que se deben cumplir para poder realizar mediciones confiables:⁴²

- Los contactos deben de tener un comportamiento óhmico.
- Los contactos se colocan en el perímetro de la muestra.
- Los contactos son suficientemente pequeños; es decir; al menos un orden de magnitud menor que las dimensiones de la muestra.
- Homogeneidad en el espesor de la muestra.
- La superficie de la muestra es simplemente conexa; es decir; no tiene hoyos aislados.

Una vez satisfechas las condiciones anteriores supongamos una muestra bidimensional de forma arbitraria con contactos A, B, C y D como se muestra en la figura 3.2

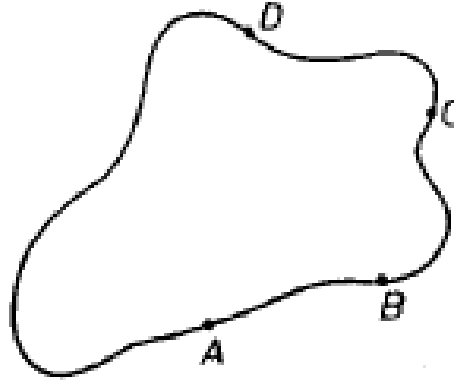


Figura 3.2: Muestra bidimensional de forma arbitraria con 4 contactos óhmicos distribuidos en el perímetro de la muestra.

Se define la resistencia $R_{AB,CD}$ como la diferencia de potencial entre los contactos C y D ($V_D - V_C$) por unidad de corriente a través de los contactos A y B. De manera análoga se obtiene la definición de la resistencia $R_{BC,DA}$. Según el teorema para muestras planas de forma arbitraria que demostró L. J. Van der Pauw⁴² se cumple la siguiente expresión:

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (3.3)$$

donde d es el espesor de la muestra. A simple vista, la ecuación anterior parece ser de poca practicidad, sin embargo podemos obtener la resistividad ρ a partir de ella obteniendo la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (3.4)$$

f es función únicamente de la razón entre $R_{AB,CD}$ y $R_{BC,DA}$. Si dicha razón tiene un valor muy próximo a la unidad, la función f se puede aproximar a:

$$f \simeq 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right] \quad (3.5)$$

de la expresión anterior es inmediato ver que si $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ el valor de f se reduce a la unidad y por tanto la expresión para la resistividad se reduce a:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (3.6)$$

El instrumento obtiene las cantidades involucradas en el transporte electrónico de manera empírica. La movilidad Hall μ_H se puede calcular conociendo el voltaje Hall V_H , el campo magnético B , la corriente eléctrica I , el espesor t y la resistividad ρ de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\mu_H = \frac{|V_H t|}{BI\rho} \quad (3.7)$$

La obtención de la resistividad se calcula promediando las resistencias acorde a las cuatro configuraciones de la figura 3.3 con ambas polarizaciones; es decir; existen ocho configuraciones en total. Los contactos por los que se hace inyecta la corriente eléctrica se colocan en vértices adyacentes, al igual que los contactos en los que se mide la diferencia de potencial.

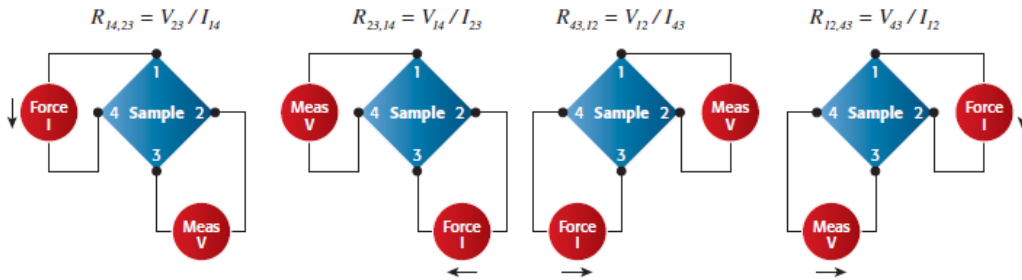


Figura 3.3: Configuraciones del instrumento para la obtención de la resistividad mediante la técnica de van der Pauw.¹²

Las diferentes configuraciones se promedian para obtener las resistencias R_A y R_B que se relacionan con las resistencias de la ecuación 3.3 con un valor más preciso, y así calcular la resistividad.

Ahora sólo queda determinar el valor del voltaje V_H . Éste se determina de manera

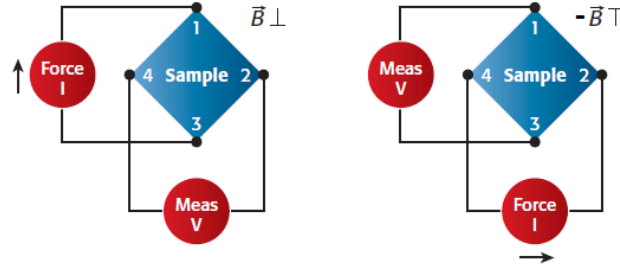


Figura 3.4: Configuraciones del instrumento para la obtención del voltaje Hall.¹²

similar pero aplicando una corriente en vértices opuestos y midiendo el voltaje en los otros dos, siempre aplicando un campo magnético perpendicular a la muestra. En la figura 3.4 se muestra las configuraciones mencionadas.

$$\begin{aligned} V_C &= V_{24P} - V_{24N} & V_E &= V_{13P} - V_{13N} \\ V_D &= V_{42P} - V_{42N} & V_F &= V_{31P} - V_{31N} \end{aligned}$$

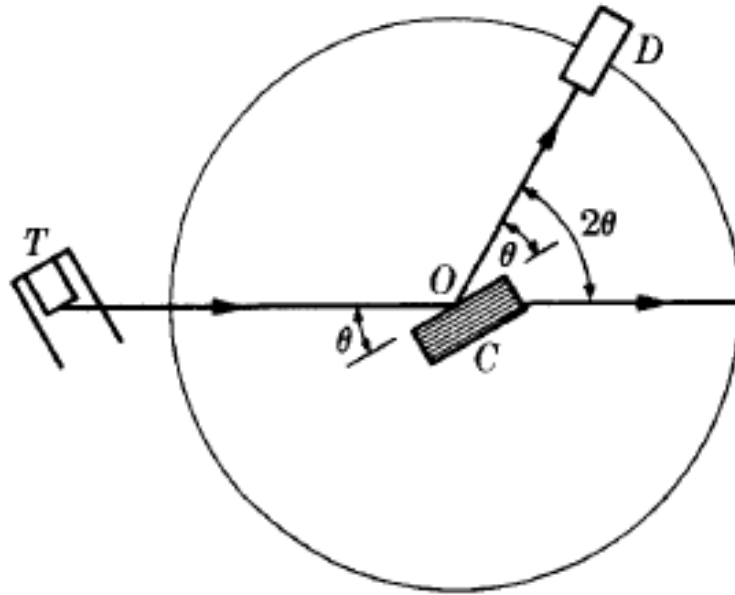
El voltaje Hall es el promedio de las cantidades anteriores, y con ello se pueden determinar las propiedades de transporte electrónico de la película delgada.

$$V_H = (V_C + V_D + V_E + V_F)/8 \quad (3.8)$$

3.5. Difracción por Rayos X (XRD)

Esta técnica de caracterización hace uso de la ley de Bragg (ecuación 3.9) y nos permite conocer cuáles son las distancias interplanares en la estructura de un material usando rayos X con longitud de onda bien definida, además al medir el ángulo θ se obtiene información acerca de la estructura de la muestra y se conoce como análisis estructural. De manera inversa, conociendo las distancias entre los planos de la estructura de un material y midiendo el ángulo θ con el que se incide a la muestra se puede determinar la longitud de onda de los rayos X; a este proceso se le conoce como espectroscopía de rayos X. En la figura 3.5 se muestra un esquema que ejemplifica el funcionamiento del instrumento. Un haz de rayos X proveniente del tubo T incide a un ángulo θ arbitrario sobre una muestra situada en el punto C. En el punto D se encuentra un contador que mide la intensidad del haz difractado; tanto el tubo T como el contador C son capaces de rotar alrededor del punto O. El ángulo que forman la trayectoria del haz transmitido con la trayectoria del haz difractado es igual a 2θ . La intensidad del rayo difractado se mide, y luego conociendo la longitud de onda de los rayos X usando la ley de Bragg de calcula el ángulo θ .

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.9)$$

Figura 3.5: Arreglo de un espectrómetro de rayos X.¹³

3.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La técnica de termogravimetría mide la rapidez con la que cambia la masa de una muestra así como la cantidad en función de la temperatura y/o el tiempo. Para llevar a cabo el análisis se selecciona una atmósfera inerte o reactiva la cual se debe controlar. Mediante esta técnica es posible realizar medidas de composición de materiales, determinar la estabilidad con respecto a la temperatura y la atmósfera seleccionada. En la figura 3.6 se muestra un esquema del instrumento de TGA. Éste está compuesto por una microbalanza muy sensible a las variaciones de masa que nos proporciona información acerca de la pérdida o ganancia de masa. Adicionalmente cuenta con un horno que nos permite regular la temperatura y la tasa de cambio en °C/min; ésta última debe permanecer constante durante todo el análisis. Finalmente se requiere de un suministro de gas de purga para la atmósfera de trabajo⁴³.

La gráfica de % de masa contra temperatura está determinada por la cinética de los procesos involucrados en el cambio de masa de acuerdo con la siguiente relación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.10)$$

siendo α el grado de conversión, $k(T)$ la representación de la cinética en términos de la temperatura T , y $f(\alpha)$ la dependencia con respecto al grado de conversión.

En términos generales α es la fracción de la masa total perdida durante todo el

proceso, y se determina experimentalmente.

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (3.11)$$

donde m_i y m_f es la masa inicial y la masa final respectivamente.

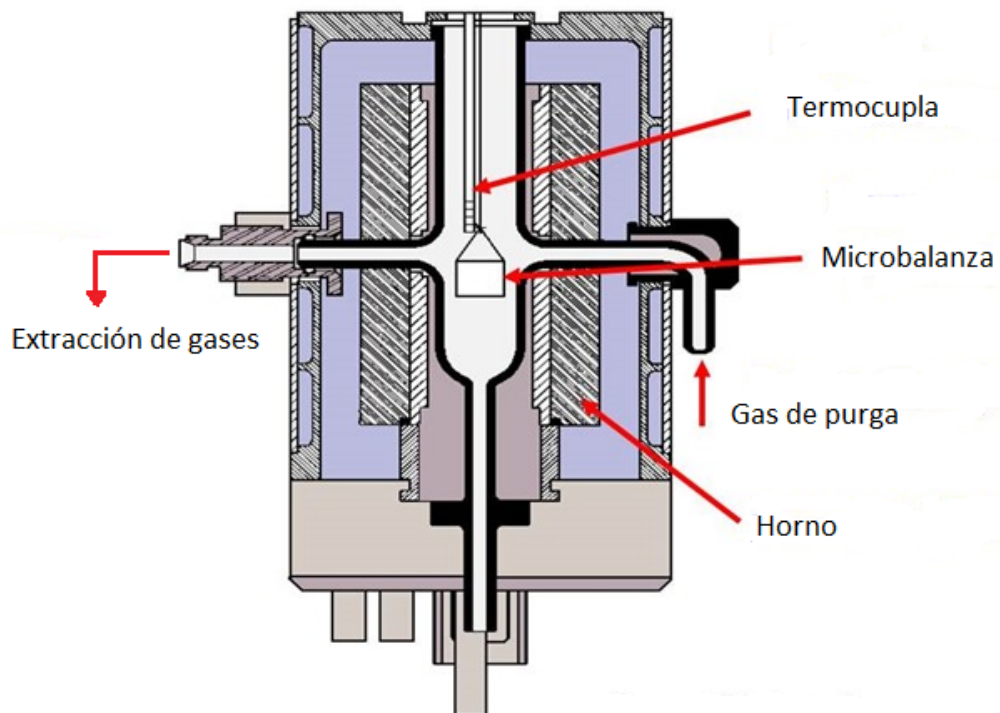


Figura 3.6: Esquema de los componentes fundamentales que integran un sistema de termogravimetría.

Desarrollo Experimental

4.1. Síntesis de Películas de ZnO:Li

El crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc dopado con litio se hizo mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico la cual se describe en una de las siguientes secciones. El depósito se realizó sobre portaobjetos comerciales de vidrio sódico-cálcico, los cuales se someten previamente a un tratamiento de limpieza para evitar que restos de grasa o partículas de polvo afecten la uniformidad del depósito. Todo el proceso anterior se realiza en una campana de extracción para evitar inhalar cualquier solvente.

Para determinar a una primera aproximación cómo reaccionan los precursores involucrados para la síntesis de ZnO:Li se realizaron TGA de los diferentes precursores en una atmósfera de aire. Esto nos permitió determinar una temperatura mínima a la cual se puede esperar que efectivamente se tenga el compuesto deseado. Cabe mencionar que los solventes tienen un papel muy importante en la descomposición de los precursores sin embargo, este análisis está fuera del alcance de esta tesis.

4.1.1. Limpieza de Substratos

Los portaobjetos se cortan en tres pedazos de aproximadamente 2.5cm x 2.5cm. Éstos se someten a un tratamiento de limpieza con diferentes solventes de manera alternada durante al menos 5 minutos en un baño de vibraciones ultrasónicas. El primer solvente que se utiliza es tricloroetileno (C_2HCl_3) para remover restos de grasa y aceites, luego se enjuaga con metanol ($CH_3 - OH$), posteriormente con acetona (C_3H_6O) para quitar los residuos faltantes, se vuelve a enjuagar con metanol y finalmente se deja en metanol para conservar los substratos limpios para usarlos posteriormente.

4.1.2. Dispositivo Experimental

El sistema usado es un rocío pirolítico ultrasónico construido en el laboratorio; consta de una cámara cúbica hecha de acrílico acondicionada en la parte superior con un extractor. En el interior hay un depósito de estaño sobre 5 resistencias en forma de barras cilíndricas para calentarlo a la temperatura requerida, adicionalmente se pone en contacto con el baño de estaño un termopar tipo k (cromel-alumel) conectado a un controlador de temperatura de estado sólido para el monitoreo de la misma. Además dentro del sistema se encuentra un humidificador ultrasónico de uso comercial Vitallys – Plus con frecuencia máxima de 1.72MHz. Para la cámara de atomización

y cámara de pirólisis se utilizan una esfera nebulizadora y una campana de vidrio pyrex diseñadas por el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón. La esfera y la campana se conectan mediante una manguera corrugada de teflón resistente a altas temperaturas. Tanto la esfera como la campana cuentan con conexiones a dos suministros de gas; un tanque de nitrógeno y una bomba compresora de aire los cuales se utilizan para controlar los flujos de arrastre y director regulados mediante medidores volumétricos.

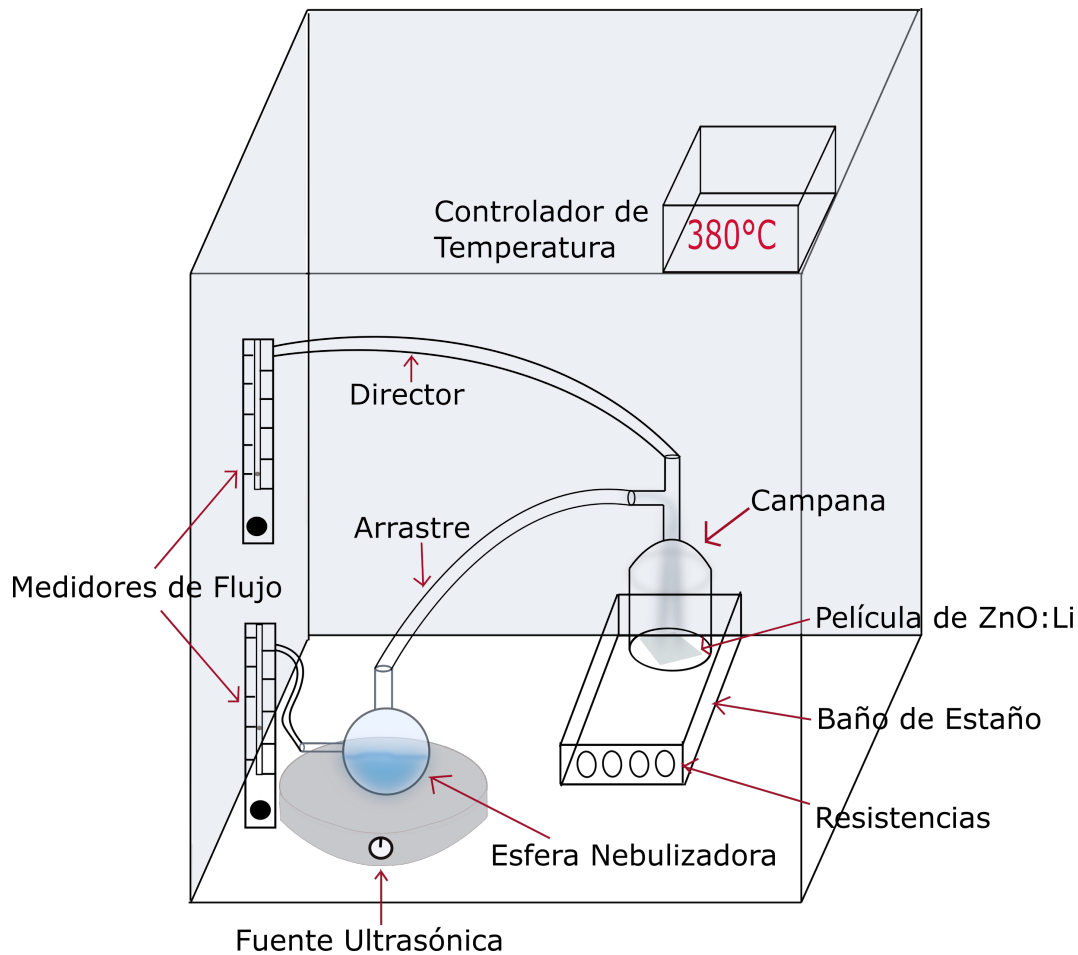


Figura 4.1: Esquema del dispositivo de rocío pirolítico ultrasónico.

4.1.3. Preparación de Solución Precursora

La solución precursora es una mezcla acuosa de varios solventes en los cuales se diluyen los agentes precursores. Se utilizaron los siguientes solventes en las siguientes proporciones:

- Metanol Anhidro ($\text{CH}_3 - \text{OH}$): 74.58 %

- Agua Desionizada (H₂O): 24.84 %
- Ácido Acético (CH₃ – COOH): 0.58 %

Es de relevancia mencionar que de acuerdo con algunas fuentes el pH está relacionado con la tasa de crecimiento de las películas delgadas⁴⁴; un pH cercano a 5 incrementa la tasa de depósito; es por ello que se decidió agregar ácido acético a la solución precursora. Sin embargo en⁴⁵ el ácido acético parece tener el efecto inverso sobre la tasa de crecimiento. Aunado a esto dicho compuesto tiene la característica de reducir la formación de grupos hidroxilos (OH), los cuales merman las propiedades ópticas de las películas delgadas. Se usaron 3 compuestos como agentes precursores de Sigma – Aldrich a continuación se enlistan:

- Acetato de Zinc Dihidratado (Zn(CH₃COO)₂(H₂O)₂): 219.51 g/mol
- Acetato de Litio Dihidratado (CH₃COOLi(H₂O)₂): 102.02 g/mol
- Cloruro de Litio (LiCl): 42.36 g/mol

Para calcular la cantidad en gramos de los agentes precursores que es necesaria por cada litro de solución se utilizaron las siguientes fórmulas respectivamente:

$$g_{Zn} = (\text{Molaridad mol/L})(\text{Cant. Solución L})(\text{P. Molar g/mol})$$
$$g_{Li} = (\text{Molaridad mol/L})(\text{Cant. Solución L})(\text{P. Molar g/mol})(\text{Impureza \%})$$

4.1.4. Depósito

El depósito del óxido de zinc dopado con litio mediante RPU se realiza a presión atmosférica. Para evitar que el sustrato esté en contacto directo con el baño de estaño y se manche se coloca sobre una oblea de nitruro de aluminio, la cual presenta una excelente y uniforme conductividad térmica. Después de la colocación del sustrato se coloca la campana para aislar en la medida de lo posible y favorecer el equilibrio térmico. El proceso siguiente es el que se detalla en el capítulo Técnicas de Síntesis.

Es de suma importancia determinar los parámetros de depósito adecuados para el crecimiento de la película, por lo que se hicieron una serie de depósitos para establecer los siguientes parámetros siempre variando sólo uno para mayor control:

- Temperatura de depósito (temperatura en el sustrato)
- Cantidad de solución precursora
- Tiempo de depósito
- Flujo de arrastre
- Flujo director
- Agentes precursores

Durante los depósitos anteriores se mantuvieron fijas las siguientes variables de acuerdo con el artículo de M. Ardyanian y N. Sedigh⁴⁶:

- Frecuencia de la fuente ultrasónica
- Gas de soporte: aire
- Molaridad de la solución precursora
- Porcentaje de impurezas
- Solventes y su relación de proporcionalidad en la solución precursora

Una vez establecidos los parámetros de depósito se hizo un barrido de concentración de impurezas de 5 %-30 % variando en 5 % manteniendo la molaridad fija, así como los solventes y sus proporciones. Para ampliar un poco el estudio se crecieron las películas a 360, 380, 400 y 430°C. A todas las películas se les midió transmitancia por espectroscopía UV-Vis, espesor por interferencia a partir del espectro de transmitancia así como concentración de portadores, movilidad, conductividad y coeficiente hall mediante efecto Hall por la técnica de Van der Pauw. Los parámetros fijos utilizados fueron: relación 3:1 de metanol anhidro y agua desionizada y 0.5 ml de ácido acético, molaridad de 0.09mol/L, 18 ml de solución precursora, 16 minutos de depósito y flujos de arrastre y director equivalentes a 1.82 L/min y 1.92 L/min respectivamente.

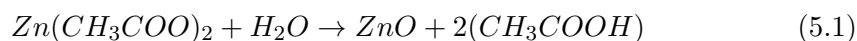
Resultados y Discusión

Se sintetizaron aproximadamente 150 películas delgadas de ZnO:Li. Aquellas depositadas a partir de acetato de litio dihidratado no se reportan detalladamente en esta tesis debido a la ausencia de conductividad tipo-p; únicamente un grupo representativo con los mejores parámetros de depósito encontrados con diferentes concentraciones de litio se exhiben en el apéndice A. El resto de los resultados reportados corresponden a películas a partir de LiCl.

Como se mencionó en el capítulo 4 en la sección 4.1.4 primero se variaron los parámetros de depósito, una vez determinados los mejores parámetros se hicieron otra serie de depósitos variando la concentración de litio a los cuales se les estudió las propiedades de transporte electrónico.

5.1. Resultados de TGA

Para determinar las temperaturas a las cuales es viable obtener óxido de zinc se utilizó el TGA del precursor acetato de zinc dihidratado, acetato de litio y cloruro de litio. El primero se obtuvo en un trabajo de investigación de compañeros de laboratorio el cual se encuentra en⁴⁷. El segundo y tercero se muestran en el apéndice B. De acuerdo con estos análisis el ZnO en una atmósfera de aire y en presencia de agua se puede obtener a partir de la siguiente reacción:



Muestra una temperatura de descomposición alrededor de los 300°C. Por otro lado el cloruro de litio no se descompone hasta temperaturas superiores a 1000°C.

Se hicieron los primeros depósitos para identificar los mejores parámetros del RPU; éstos son; cantidad de solución, tiempo de depósito, flujos de arrastre y director, y temperatura de depósito. Se optó por sólo utilizar aire como gas de soporte para ayudar a favorecer una atmósfera con mayor abundancia de oxígeno, ya que como vimos en el primer capítulo las energías de formación de defectos asociados con niveles aceptores se ven disminuidas considerablemente; asimismo la formación de Li_{Zn} .

5.2. Parámetros Principales de RPU

El tamaño de gota dado por las ecuaciones 2.1 y 2.2 se calculó de manera aproximada siguiendo una relación lineal de acuerdo a las proporciones de cada solvente para

determinar la densidad y tensión superficial de la mezcla despreciando el ácido acético, que comparado con los otros dos solventes prácticamente no contribuye. Los valores de tensión superficial, densidad, longitud de onda capilar y tamaño de gota se muestran en la tabla 5.1. La constante α se fijó con un valor de 0.34 tomando como referencia el artículo de R. J. Lang⁴⁸ en el cual hacen una corrección a la ecuación para calcular el tamaño de gota agregando la constante α a partir de resultados experimentales utilizando parafina y cera sintética. El tamaño de gota es de unos pocos micrómetros, sin embargo, reduciendo la frecuencia ultrasónica (dada en la ecuación 2.2) a aproximadamente un cuarto de la original el tamaño de gota aumenta más de 2.5 veces.

Solvente	Agua	Metanol	Mezcla
Densidad (kg/m ³)	997.0	792.0	843.25
Tensión Superficial (N/m)	0.0728	0.0225	0.0350
λ_c (μm)	8.595	6.275	7.125
Tamaño de Gota (μm)	2.922	2.133	2.423

Tabla 5.1: Valores de tensión superficial, densidad de la mezcla de solventes a temperatura ambiente, así como longitud de onda capilar y tamaño de gota para una frecuencia ultrasónica de 1.72MHz.

5.3. Parámetros en función del Espesor

5.3.1. Espesores mediante perfilometría e interferencia óptica

Como se mencionó en el capítulo de desarrollo experimental los espesores se obtuvieron mediante dos técnicas: perfilometría de contacto e interferencia óptica. La primera consistió en el promedio de 3-5 mediciones de 2 milímetros hechas en diferentes direcciones de la muestra. En este caso dichas mediciones se hicieron colocando un pedazo de un cubre objetos en una esquina del substrato para que no hubiera depósito en esa zona, posteriormente en el momento de la caracterización por perfilometría comienza con el estilete barriendo parte de esta zona sin depósito (como se muestra en la figura 3.1) para usarla como referencia de cuál es el cero, además de proporcionar un trayecto que podemos suponer plano. La segunda se realizó promediando los diferentes espesores obtenidos a partir de las combinaciones: máximo-máximo, mínimo-mínimo y máximo-mínimo. En la mayoría de los casos se tiene una discrepancia entre ambas técnicas de 150-200 nm siendo la perfilometría aquella en la cual se obtienen espesores más grandes. En las tablas 5.2 y 5.3 se comparan los espesores de muestras con 20 % de litio depositadas a 380°C y 400°C, esto con base en el artículo de M. Ardyanian et al. En dichas muestras se variaron los flujos de arrastre y director para determinar cómo variaba el espesor según estos flujos. Se encontró que los mejores flujos de arrastre y director fueron de 1.82 L/min y 1.92 L/min respectivamente de acuerdo con la homogeneidad de las muestras.

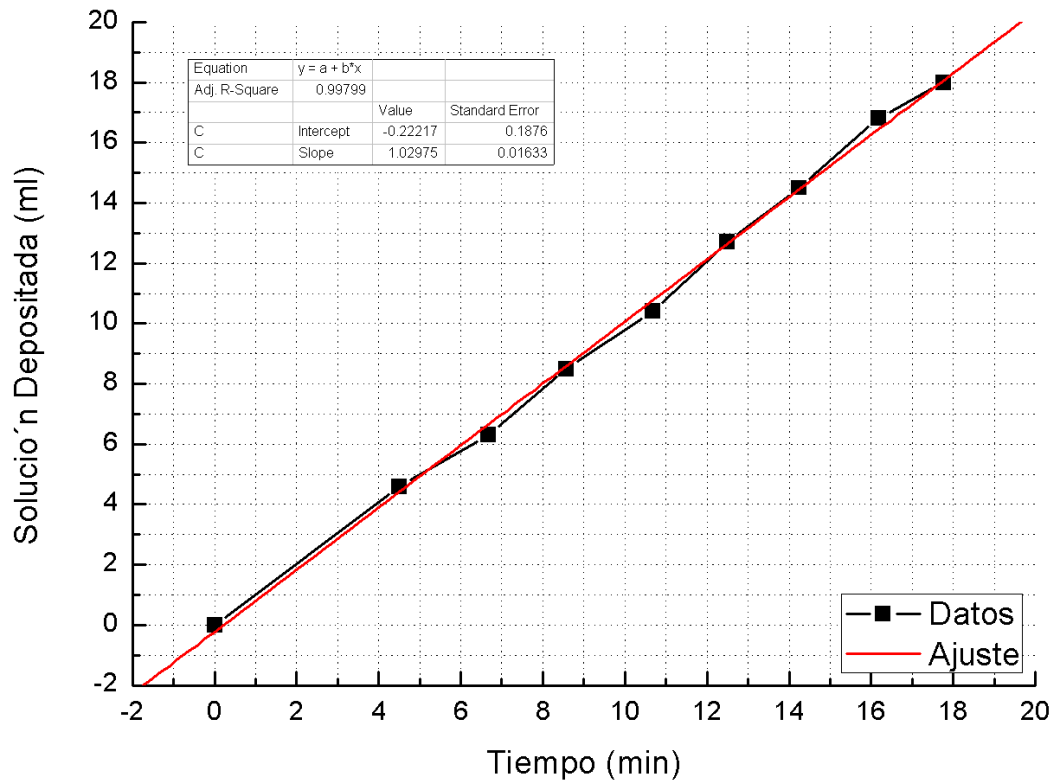


Figura 5.1: Relación entre la cantidad de solución depositada y el tiempo de depósito.

Luego se hizo un barrido de cantidad de solución precursora (muestras SXLZO09-SXLZO16), el tiempo de cada depósito se determinó hasta que dejaba de nebulizar y producirse una niebla densa. El espesor se determinó como se mencionó en el capítulo 3. Los espesores usados en los siguientes resultados fueron los obtenidos por la técnica de interferencia. La mayoría de los depósitos no muestran muchos picos de interferencia, por lo que se promediaron los espesores calculados mediante mínimos, máximos y ambos.

Posteriormente se determinó el espesor por medio de perfilometría de contacto con un perfilómetro DektakIIA, y también se determinó mediante espectroscopía UV-Vis con un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 35 junto con la transmitancia. En la figura 5.1 se muestra la relación entre la cantidad de solución depositada y el tiempo de depósito; se presenta una tendencia creciente a la cual se le hizo un ajuste lineal con un coeficiente de correlación cuadrado de 0.9980. La tasa de depósito se determinó de acuerdo al ajuste lineal y es 1.03 ± 0.02 ml/min.

El espesor en función del tiempo de depósito también se graficó (figura 5.2). Se observa también una tendencia creciente que conforme aumenta el espesor desacelera un poco. Se ajustó una recta con un coeficiente de correlación cuadrado de 0.9514 a partir de la cual se tiene que la tasa de crecimiento es 55.6 ± 4.4 nm/min. En principio

Muestra	Perfilometría (nm)	Interferencia (nm)
LZO-50	503.7	357.0
LZO-49	549.9	406.0
LZO-47	502.5	367.0
LZO-48	615.7	520.0

Tabla 5.2: Comparación de los espesores promedio obtenidos por perfilometría e interferencia óptica a una temperatura de depósito de 380°C aumentando el flujo de arrastre desde 1.21 L/min en 0.3 L/min.

Muestra	Perfilometría (nm)	Interferencia (nm)
LZO-54	286.7	149.0
LZO-52	347.4	132.0
LZO-51	501.2	524.0
LZO-53	717.7	720.0

Tabla 5.3: Comparación de los espesores promedio obtenidos por perfilometría e interferencia óptica a una temperatura de depósito de 400°C aumentando el flujo de arrastre desde 1.21 L/min en 0.3 L/min.

debido a que la campana no está completamente sellada parte del rocío proveniente de la cámara de atomización se escapa por debajo de la campana, aunado a lo anterior podemos decir que conforme aumenta el tiempo la campana junto con la atmósfera que encierra aumenta la temperatura provocando que en un principio la tasa de crecimiento no haya alcanzado su mayor valor hasta que se alcance la temperatura óptima de depósito en la cual se tiene la mayor tasa de crecimiento; posteriormente la temperatura sigue aumentando haciendo que las reacciones químicas se produzcan un poco más lejos del sustrato disminuyendo la tasa de crecimiento e inclusive depositándose así un poco de polvillo.

La variación en el espectro de transmitancia con respecto al espesor de la película delgada se muestra en la figura 5.3. A partir de éstos se calculó el promedio de transmitancia en el intervalo (380-800 nm) que comprende el espectro visible para cada espesor (figura 5.4). Como es de esperar el promedio de transmitancia en el visible disminuye conforme el espesor aumenta.

Por otro lado la resistencia de capa calculada mediante la fórmula 5.2 sufre una disminución abrupta pasando los 300 nm de espesor; alrededor de los 400 nm se obtiene una conductividad tipo-p, para espesores aún mayores parece haber una compensación de los niveles aceptores, para que después predomine la conductividad tipo n.

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (5.2)$$

Siendo t el espesor de la película delgada y ρ la resistividad de la misma.

Los espectros muestran una disminución muy significativa entre los 400-500

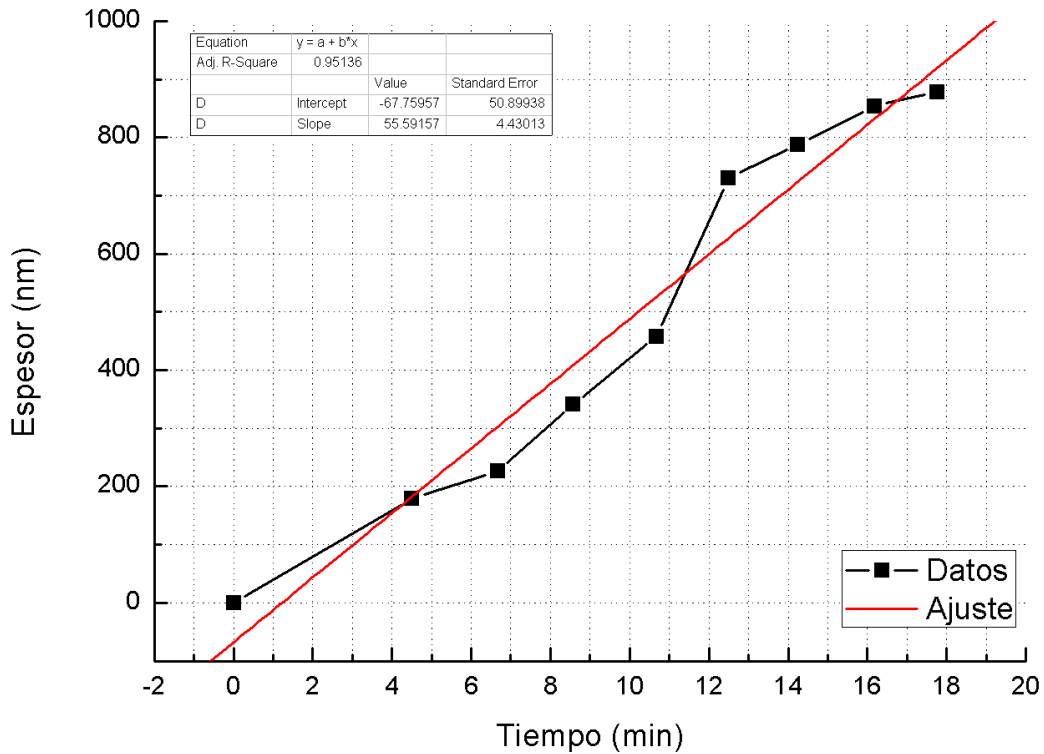


Figura 5.2: Relación entre el espesor de las películas y el tiempo de depósito.

nm aproximadamente conforme el espesor aumenta, y permaneciendo con un valor promedio alrededor del 80 % para longitudes de onda en el infrarrojo cercano para todos los espesores. La disminución de la transmitancia se puede deber a un fenómeno de esparcimiento (scattering) que adquiere mayor relevancia conforme la película se hace más gruesa y aumenta la rugosidad en la superficie. Para espesores delgados el espectro de transmitancia presenta un escalón después del borde de absorción, conforme el espesor aumenta dicho escalón desaparece; es decir; la transmitancia cae a prácticamente cero. Dicho escalón podría pertenecer al espectro de transmitancia del sustrato de vidrio que al ser muy delgada la película alcanza a contribuir en el espectro a energías mayores; el espectro de color verde claro en la figura 5.3 corresponde al del sustrato. Sin embargo, un artículo de Mosquera et, al de 2013 aborda esta peculiaridad en el borde de absorción. Dicho escalón es debido a inhomogeneidades de la película a lo largo de la dirección de crecimiento, lo cual conlleva inhomogeneidades en la estructura electrónica de la película delgada. Estas irregularidades están presentes únicamente en la superficie de la película debido al carácter polar del ZnO ocasionando una mayor adsorción de agentes externos, es por ello también que afectan más a las películas con espesores más delgados.⁴⁹ Los resultados correspondientes a los depósitos hechos con acetato de litio dihidratado

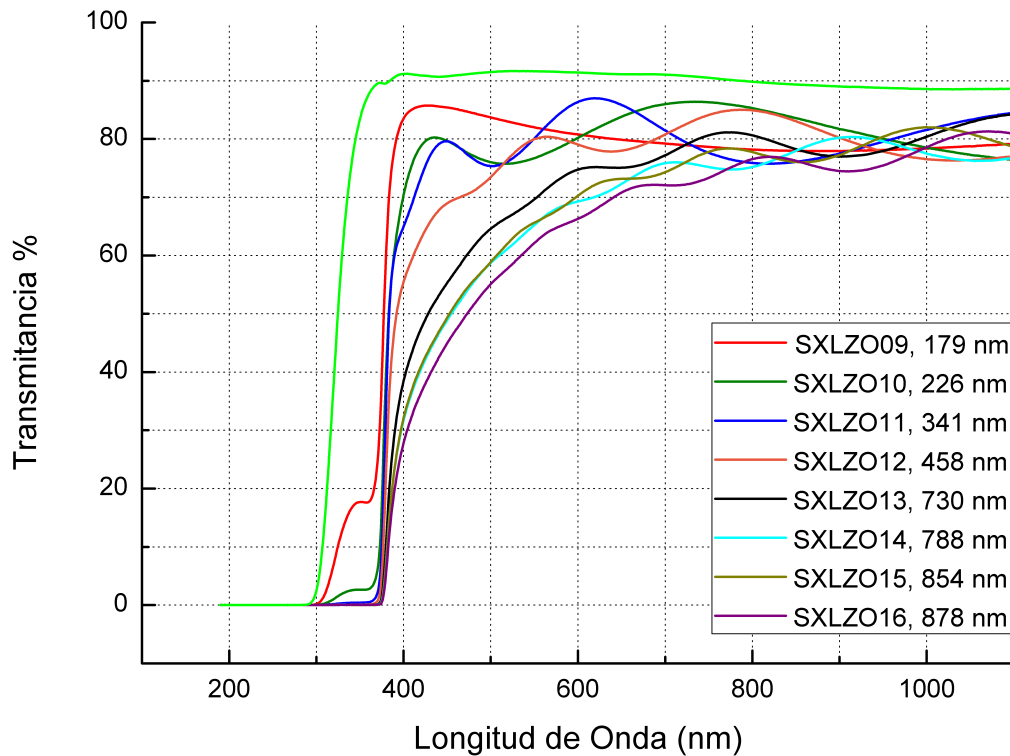


Figura 5.3: Variación del espectro de transmitancia entre 190-1100 nm con respecto al espesor de películas de ZnO:Li.

presentan resultados poco significativos en cuanto al tipo de conductividad; por ello se ha decidido presentarlos en tablas en el apéndice A.

5.4. Parámetros en función de la Temperatura

Después de haber determinado los parámetros de depósito se realizaron otra serie de depósitos para estudiar las propiedades del ZnO:Li variando el porcentaje de litio a diferentes temperaturas. En la figura 5.5 se grafica la relación entre el espesor y la temperatura en el sustrato para las diferentes concentraciones de litio. Son por mucho las películas con 5% de litio a 360°C las que presentan una tasa de depósito mayor sobrepasando la micra de espesor; sin embargo prácticamente todas las películas en los rangos estudiados tienen un espesor entre 300 nm y 750 nm.

En la figura 5.6 se gráfica la transmitancia en función de la temperatura, cabe mencionar que la transmitancia es el promedio en el rango que comprende el espectro visible (380-800nm).

En general se aprecia que la transmitancia promedio oscila entre 70% y 78% en el rango de temperatura comprendido, así como a cualquier concentración de impurezas;

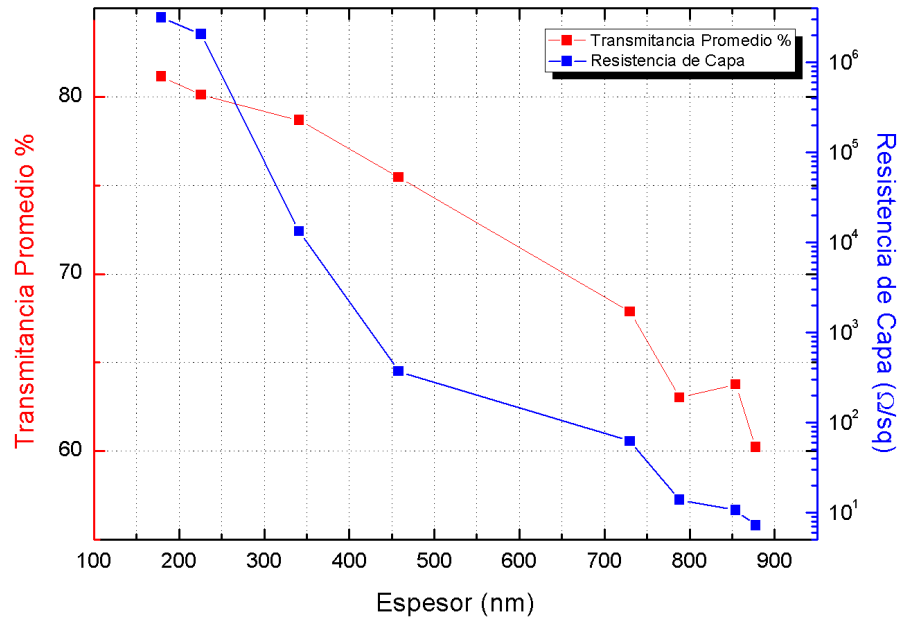


Figura 5.4: Transmitancia promedio en el intervalo del visible como función del espesor (Izquierda). Resistencia de capa en función del espesor (Derecha).

únicamente para un porcentaje de litio de 25 % a 430°C la transmitancia promedio baja a un valor aproximado de 65 %, mientras que para una concentración de 20 % a 380°C la transmitancia promedio es superior al 80 %.

5.4.1. Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas se muestran en tres figuras, en ellas se grafica la relación entre la conductividad (figura 5.7), concentración de portadores (figura 5.8) y movilidad (figura 5.9) con respecto a la temperatura. La escala en el eje Y se cambió a logarítmica para poder apreciar los valores de manera más clara ya que los resultados difieren significativamente en varios órdenes de magnitud. En una escala lineal los resultados de mayor importancia (correspondientes a conductividad tipo-p) quedaban muy encimados en la parte inferior de las gráficas. En cuanto a la conductividad se tiene un comportamiento monótono decreciente (se podría decir casi exponencial) conforme la temperatura aumenta para todas las diferentes concentraciones de litio; aunado a esto conforme se aumenta la cantidad de litio la conductividad también disminuye empezando en un valor cercano a los $30\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pasando por valores más pequeños para concentraciones de 15 % y 20 % antes de volver a aumentar a valores alrededor de $6 - 7\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para concentraciones de 25 y 30 %.

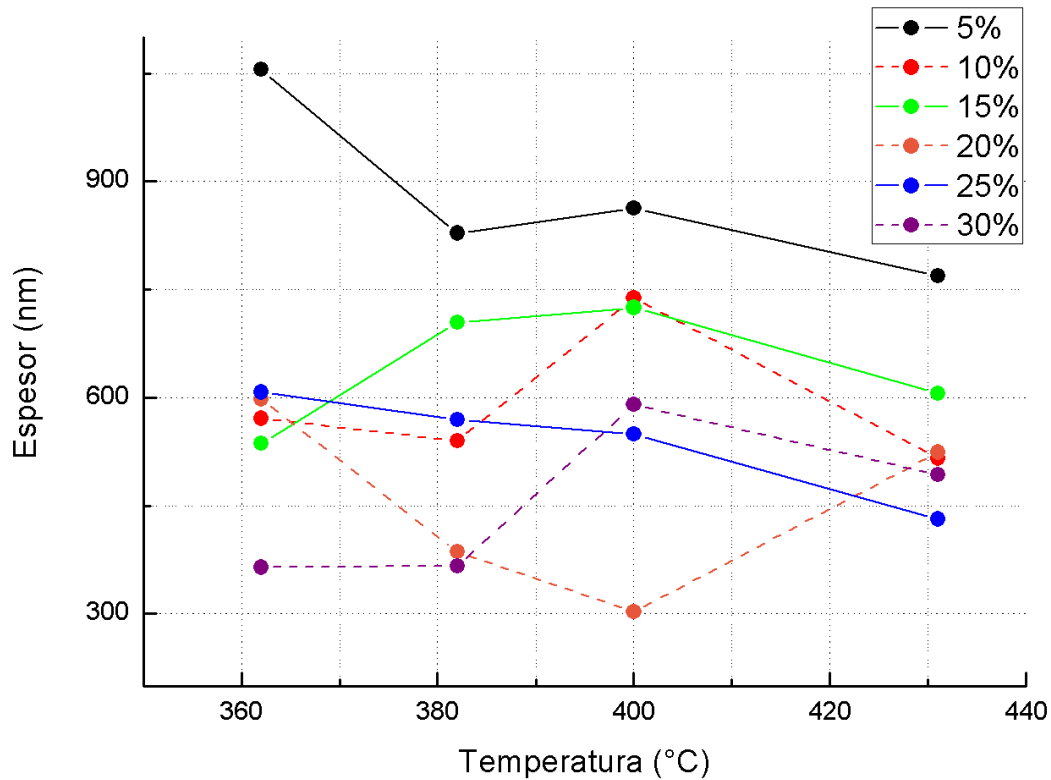


Figura 5.5: Relación entre el espesor y la temperatura en el sustrato a diferentes concentraciones de Litio.

Se muestra también el tipo de portador mayoritario: los símbolos de color rojo corresponden a muestras en las cuales los portadores mayoritarios son electrones, mientras que los símbolos de color negro corresponden a muestras con huecos como portadores mayoritarios. Nótese que las conductividades para las muestras en que los portadores mayoritarios son huecos son muy inferiores a aquellas en las que predominan los electrones. En el apéndice A se muestran los datos en tablas para su referencia.

La concentración de portadores (figura 5.8) presenta la misma nomenclatura para distinguir huecos (negro) de electrones (rojo). Para el porcentaje de litio de 10% se tienen las concentraciones de portadores mayores para todas las temperaturas, excepto a 430°C donde es mayor con 5% de litio; sin embargo en ese caso la conductividad eléctrica es originada por huecos. Se sabe que la concentración de portadores en una muestra de ZnO sin dopaje voluntario es del orden de 10^{18}cm^{-3} ⁵⁰. Comparando esto con las concentraciones obtenidas y observando que prácticamente todas en las que los electrones predominan son del orden de 10^{19}cm^{-3} podemos atribuir el exceso de portadores al dopaje incorporado con cloruro de litio; sin embargo en estos casos la contribución se estaría llevando a cabo mediante niveles donadores.

Una posible explicación sería que el litio estuviera incorporándose intersticialmen-

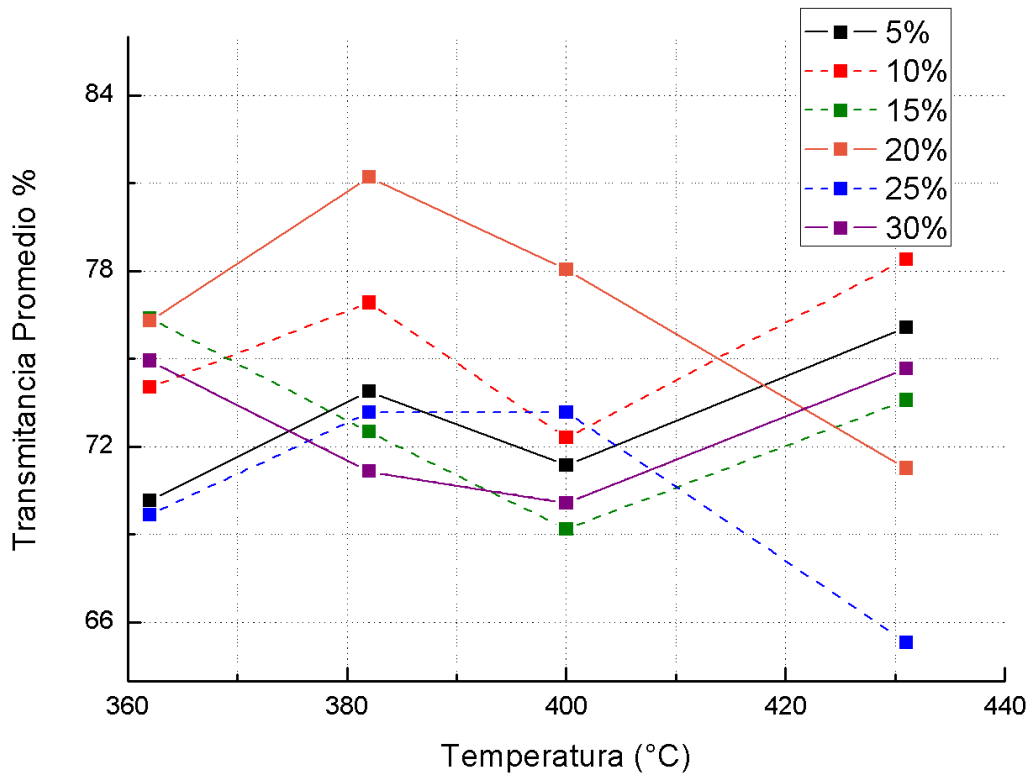


Figura 5.6: Relación entre el promedio de la transmitancia en el visible y la temperatura en el sustrato a diferentes concentraciones de Litio.

te, pero este proceso parece no ser el más importante en las muestras que presentan una conductividad alta; es decir, en aquellas en las que el porcentaje de litio es pequeño.

Por otro lado; entre 15-20% de impureza el tipo de portador cambia y se obtienen concentraciones entre $10^{15} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$; la temperatura a la que se obtienen las concentraciones más altas es de 380°C . En estos casos una posible sustitución de litio por el zinc podría estar introduciendo niveles aceptores, y al mismo tiempo pero no en la misma cantidad el Li_i disminuyendo la conductividad.

Los valores de movilidad obtenidos según la gráfica en la figura 5.9 no parecen tener una tendencia clara; únicamente con 5% de litio se tiene un comportamiento decreciente conforme aumenta la temperatura de depósito, en este caso la disminución se puede atribuir a una mayor cantidad de defectos estructurales en la muestra a temperaturas de depósito más altas, o a un crecimiento más compacto ocasionando que el camino libre medio disminuya. Para los otros porcentajes de impureza no es tan claro un análisis además porque las movilidades son producto de diferentes portadores. Valores experimentales de movilidad para $\text{ZnO}:\text{Li}$ por medio sputtering se han reportado entre $0.5\text{-}3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ^{31,51,52}, lo cual está más en concordancia con los

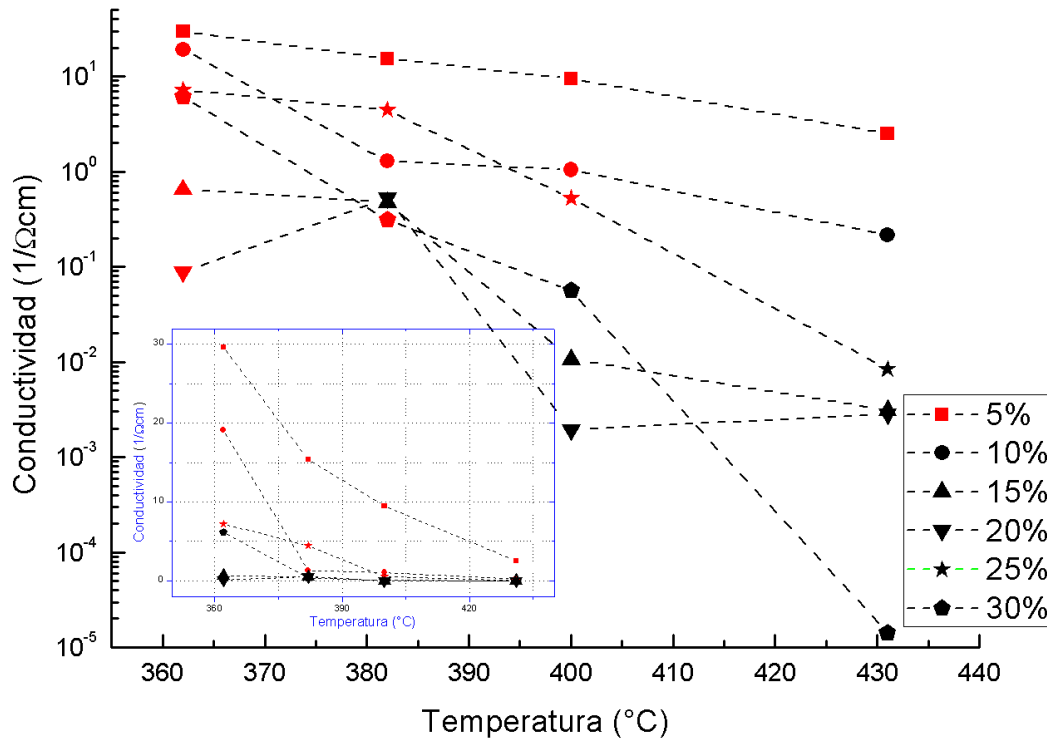


Figura 5.7: Conductividad eléctrica para diferentes porcentajes de litio en función de la temperatura en el sustrato.

valores obtenidos en esta tesis. Cabe mencionar que las movilidades teóricas en el ZnO para electrones y huecos son $200\text{cm}^2/\text{Vs}$ y $180\text{cm}^2/\text{Vs}$ respectivamente.

En algunas mediciones hechas el tipo de conductividad cambia de p a n y viceversa. De acuerdo con la expresión para el coeficiente Hall si desarrollamos un poco la ecuación 1.11 en el capítulo 1 se puede ver de manera más clara que el tipo de conductividad depende del producto de la concentración de portadores y la movilidad al cuadrado, de este modo se puede entender que si ninguno de los dos portadores predomina notoriamente existirá una competencia que dependiendo de factores difíciles de impedir favorecerá a electrones o a huecos. Considerando que la movilidad de electrones es mayor que la movilidad de huecos, y si los valores de las concentraciones de huecos y electrones son muy parecidas el signo del coeficiente Hall puede ser negativo en algunos casos; por ejemplo, los electrones que son inyectados a través de los electrodos pueden ser suficientes para modificar el tipo de conductividad, asimismo la capa de electrones que se puede formar en la superficie del ZnO. Otro aspecto que cabe considerar es que los instrumentos que miden las propiedades de transporte electrónico utilizan aproximaciones en las que hay claramente un portador mayoritario, aunque en realidad no sea el caso; por ende, cuando se calcula el voltaje Hall, la polaridad de éste determinará el signo del coeficiente Hall (de

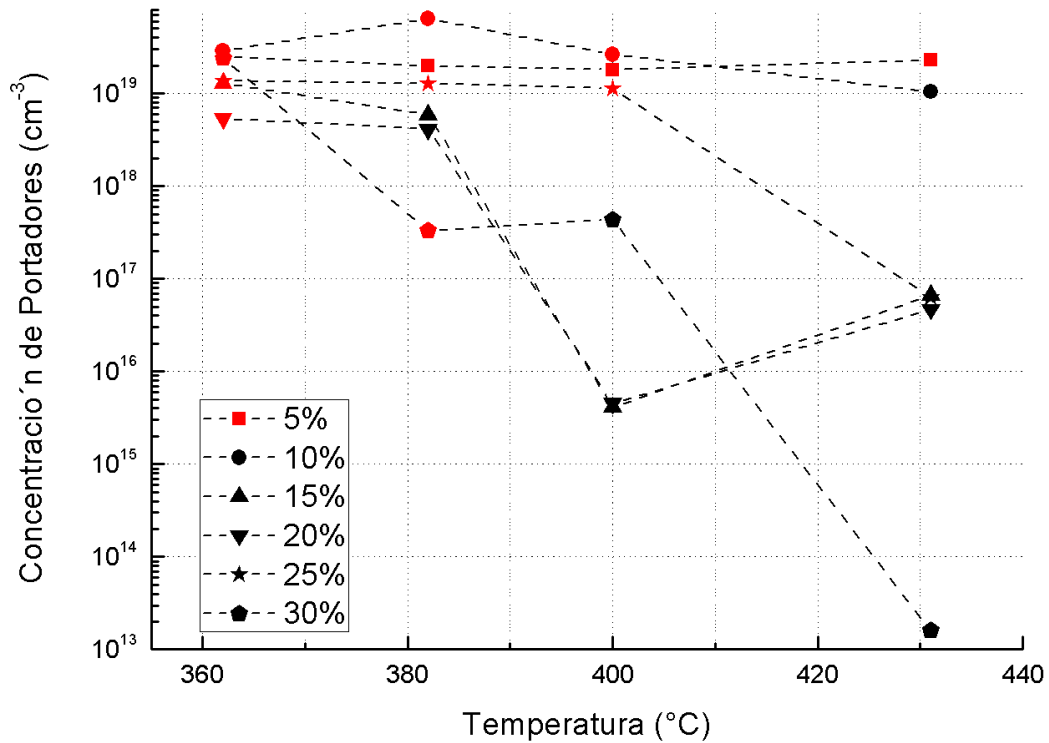


Figura 5.8: Concentración de portadores mayoritarios a diferentes concentraciones de litio en función de la temperatura en el sustrato.

acuerdo con la ecuación 1.10), y por tanto el tipo de conductividad de la película delgada sin importar qué tan grande sea la diferencia entre portadores mayoritarios y minoritarios

Los espectros de transmitancia para cada porcentaje de litio a las diferentes temperaturas se muestran en la figura 5.10. El intervalo de longitudes de onda es de 190nm-1100nm.

Los espectros de transmitancia presentan un máximo a temperaturas de depósito alrededor de los 380°C, haciendo referencia también a la figura 5.6 dentro de ese conjunto (figura 5.10b) el porcentaje de litio con mejores propiedades de transmitancia es claramente de 20 %, además es a esa temperatura de depósito que se observa mejor el fenómeno de interferencia óptica. A 360°C la transmisión es considerablemente menor con respecto a las otras tres temperaturas de depósito en el rango de longitudes de onda de interés. A temperaturas mayores (400°C y 430°C) mejora notablemente la transmitancia y es claro el patrón de interferencia óptico. Además cabe mencionar que en todos los espectros registrados hay una disminución en la transmitancia entre los 400 nm y 500 nm; únicamente con el 20 % de litio se mantiene arriba del 70 % como se puede ver en las figuras 5.10b y 5.10c.

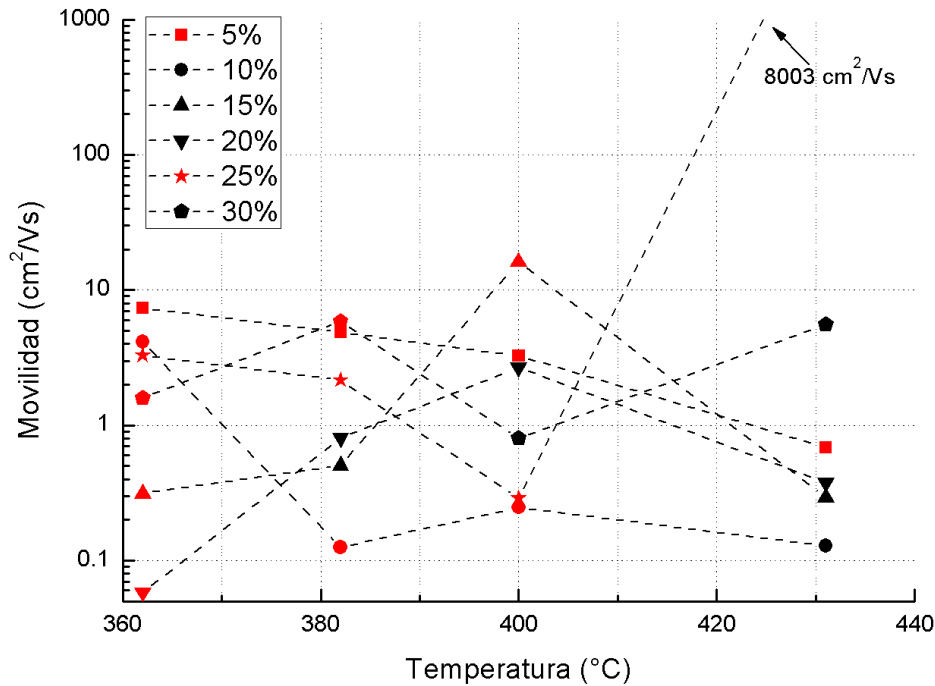


Figura 5.9: Movilidad de portadores mayoritarios a diferentes concentraciones de litio en función de la temperatura en el sustrato.

5.5. Resultados de Estructura por DRX

Se les realizó análisis estructural por difracción de rayos X a dos de las muestras que presentaron las mejores propiedades de concentración de portadores y movilidad, y que tienen conductividad tipo-p. En las figuras 5.11a y 5.11b se muestran los difractogramas para dos muestras depositadas a 380°C con 15% y 20% de litio respectivamente. En ambas películas se obtuvo la fase wurtzita característica del óxido de zinc con una orientación preferencial en el plano (002). En ambas figuras se observan los mismos picos siendo los de mayor intensidad correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102) y (103). Los parámetros de red de ambas muestras son prácticamente idénticos; sólo existe una pequeña elongación del parámetro c para la muestra LZO60 con 15% de litio que se traduce únicamente en cristalitas más largas en la dirección de c . siendo K un factor de forma adimensional asociado con la forma de la cristalita, que por lo general tiene el valor 0.9; λ la longitud de onda de la fuente de rayos X (en este caso se utilizó la radiación proveniente del cobre: $\text{Cu K}\alpha$ con un valor de 0.15405 nm); β el ancho a del pico a media altura (FWHM); y θ el ángulo de Bragg. En la tabla 5.4 se muestran los valores de estos parámetros.

Como observamos en los patrones de las figuras 5.11 el litio no modifica la estructura hexagonal del ZnO, por ello es posible que en una atmósfera carente de zinc el litio

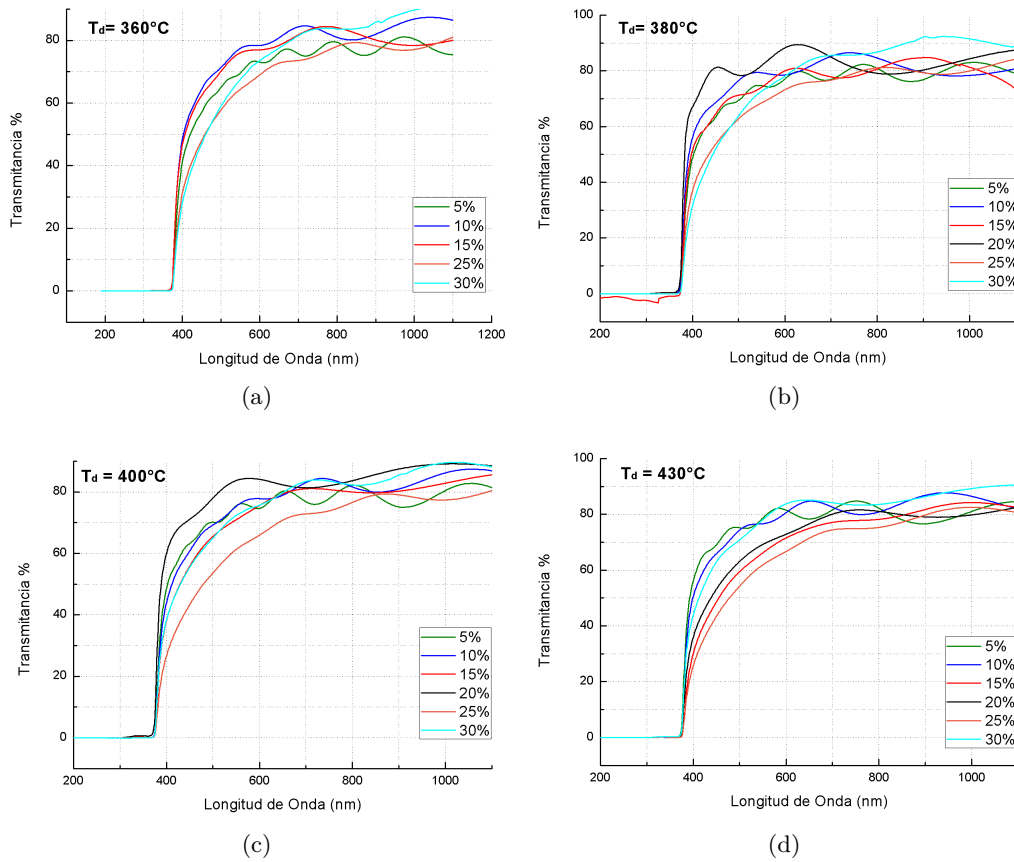


Figura 5.10: Espectros de transmitancia con diferentes concentraciones de litio.

entre a la red sustituyéndolo; esto no modificaría la red ni generaría grandes esfuerzos ya que los radios iónicos del zinc (0.74\AA) y del litio (0.76\AA) son similares.

El tamaño de grano se calculó a partir del método de Debye-Scherrer con ayuda de la siguiente fórmula:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5.3)$$

siendo K un factor de forma adimensional asociado con la forma de la cristalita, que por lo general tiene el valor 0.9; λ la longitud de onda de la fuente de rayos X (en este caso se utilizó la radiación proveniente del cobre: $\text{Cu K}\alpha$ con un valor de 0.15405 nm); β el ancho a del pico a media altura (FWHM); y θ el ángulo de Bragg.

El tamaño de grano se promedió a partir de los cinco picos principales mencionados anteriormente, y el FWHM se determinó a partir de un ajuste de una curva de Gauss a cada uno de los picos principales del patrón de difracción. Se obtuvo un tamaño de grano de 22 nm para las dos muestras.

Fase	Estruct. Cristalina	Parám. de Red (Å)	T. Grano (nm)
ZnO (LZO60)	Wurtzita	a=3.25 c=5.21	21.9
ZnO (LZO43)	Wurtzita	a=3.24 c=5.19	22.0

Tabla 5.4: Estructura cristalina y parámetros de red de las muestras de ZnO:Li con 15% y 20% de litio.

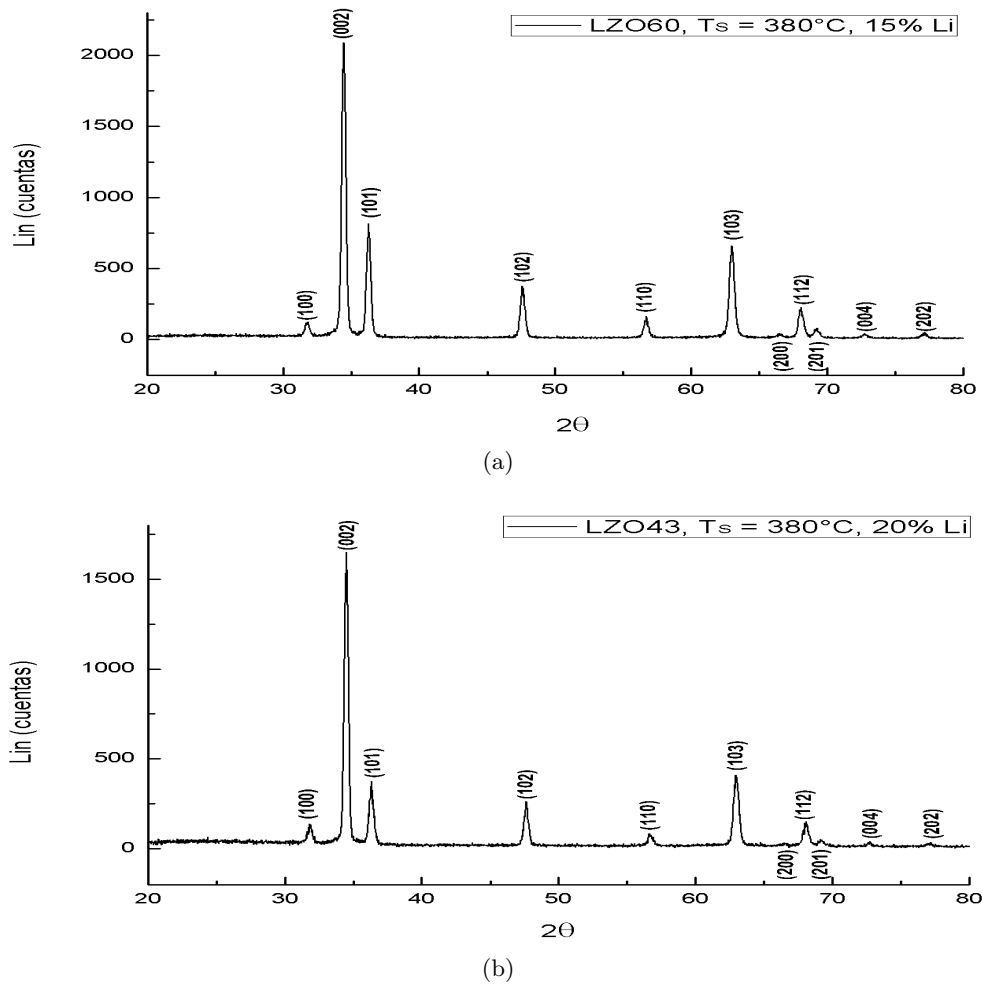


Figura 5.11: Patrones de difracción de dos muestras con 15% (arriba) y 20% (abajo) de litio que presentan conductividad tipo-p.

5.6. Obtención de la brecha de Energía

La obtención de la brecha de energía (gap) de las películas delgadas de ZnO:Li se hizo mediante la gráfica (o método) de Tauc explicado en el capítulo 1. Dicho cálculo

se realizó en películas en las que se varió el espesor (SXLZO09-SXLZO16) para ver que el gap es prácticamente el mismo. De acuerdo con la literatura el gap de ZnO tiene un valor de energía de 3.37 eV y es de brecha directa, por lo que se utilizó la ecuación 1.14 para calcular el gap. Se hizo un ajuste lineal en el intervalo que garantizara un coeficiente de correlación lo más próximo a la unidad. Se calculó el gap para muestras con diferente espesor utilizando una concentración de 20 % de litio. Los espesores varían entre 179 nm y 878 nm habiendo un cambio poco significativo en la energía del gap entre muestras con diferente espesor; sin embargo la diferencia con respecto al óxido de zinc en película delgada es un poco más significativa (menor por 0.1 eV). En las siguientes figuras se muestran las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía en donde aparecen los ajustes lineales hechos para determinar el gap, así como el valor correspondiente.

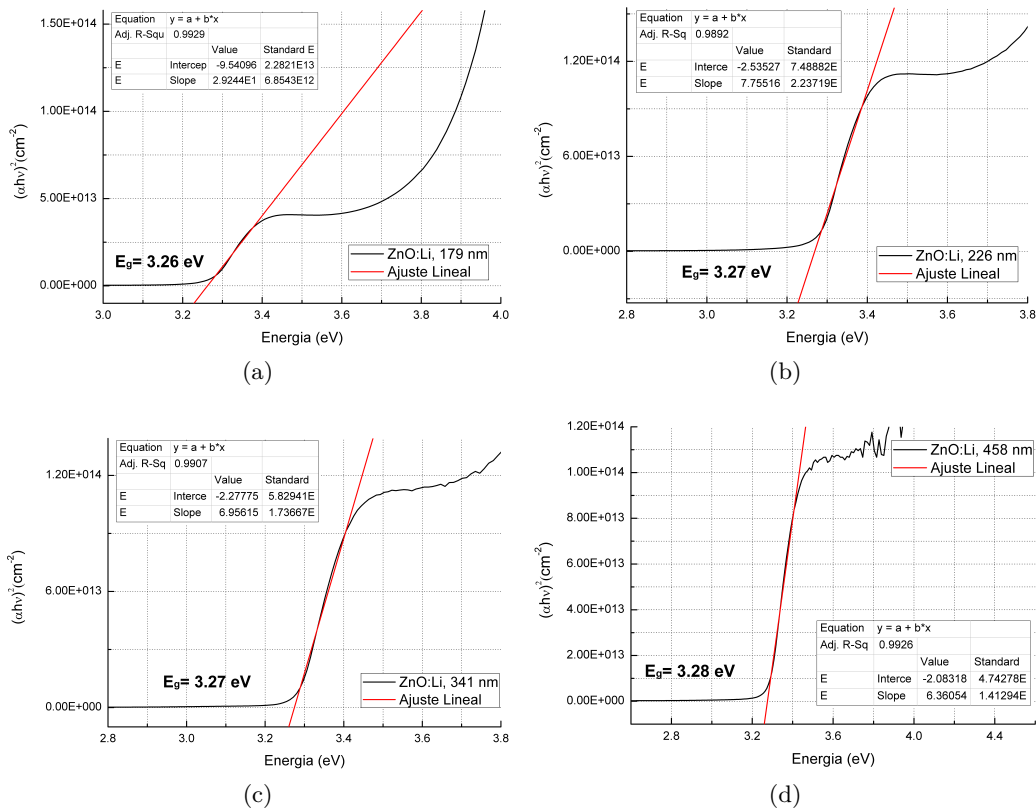


Figura 5.12: $\alpha h\nu^2$ en función de la energía, y cálculo de la brecha de energía para muestras de ZnO:Li con diferentes espesores. a) 179 nm, b) 226 nm, c) 341 nm, d) 458 nm.

Adicionalmente se grafica en la figura 5.14 la absorbancia de las muestras con diferentes espesores. En todos los casos la absorbancia comienza a aumentar aproximadamente a partir de los 380 nm; sin embargo no es la misma para todas las películas, ésta aumenta conforme el espesor lo hace también.

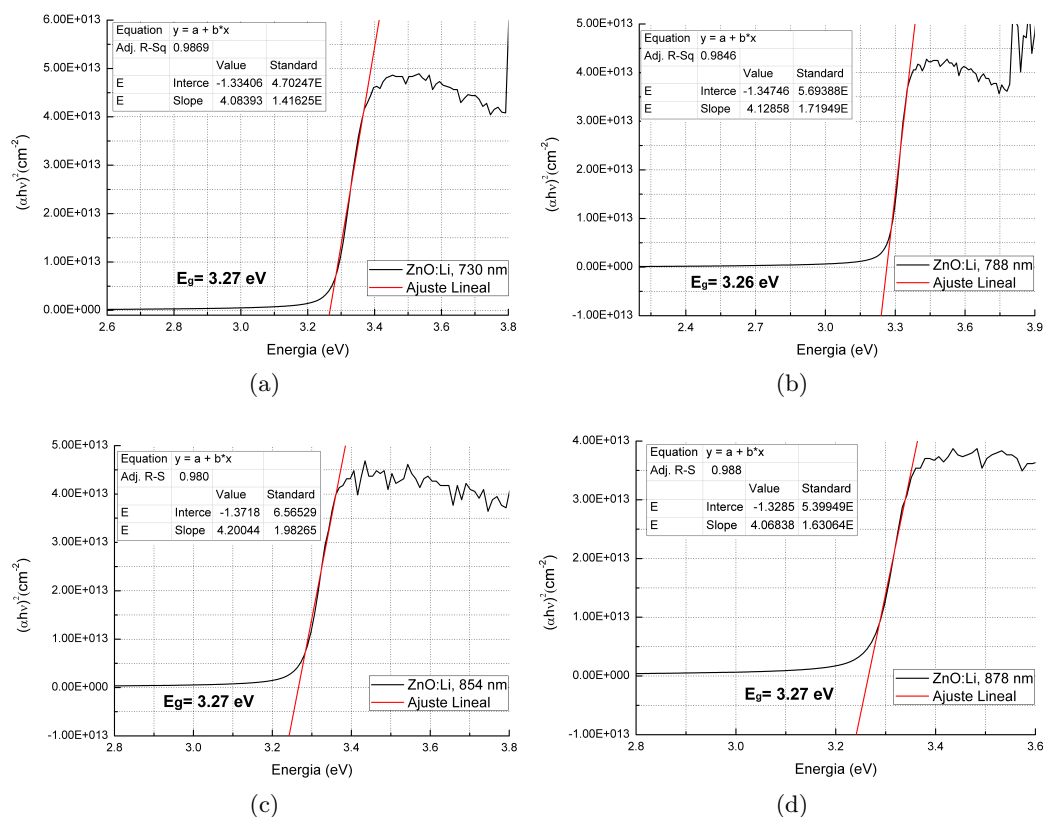


Figura 5.13: $\alpha h\nu^2$ en función de la energía, y cálculo de la brecha de energía para muestras de ZnO:Li con diferentes espesores. a) 730 nm, b) 788 nm, c) 854, d) 878 nm.

Lo anterior puede ser ocasionado por niveles generados dentro del gap que a energías un poco menores van siendo ocupados, conforme el espesor de la película aumenta la cantidad de niveles lo hace también, incrementando la absorbancia de la muestra. La pequeña disminución en el gap de energía del ZnO:Li comparado con el ZnO podría explicarse por estos niveles dentro del gap.

De acuerdo con los estudios que involucran al ion Li^{1+} substituyendo al zinc en la red como principal contribuyente de niveles aceptores superficiales en el ZnO:Li, y al Li_i como compensador de estos niveles y estos resultados se puede decir que para películas con espesores delgados que es donde mayor conductividad tipo-p se ha obtenido hay una diferencia a favor de los niveles producidos por Li_{Zn} , luego conforme aumenta el espesor se crean más Li_i los cuales compensan la conductividad tipo-p hasta volverla n. En las películas más delgadas los electrones de la BV pasan a los niveles aceptores y luego directamente a la BC, conforme el espesor aumenta y se crea más litio intersticial los electrones de la BV pasan a los niveles aceptores, pero antes de llegar a la BC pasan a los niveles creados por el litio intersticial. Es por esto que el gap reduce su ancho. En la figura 5.15 se esquematiza los niveles que se forman dentro del gap y cómo la cantidad de niveles donadores compensa la

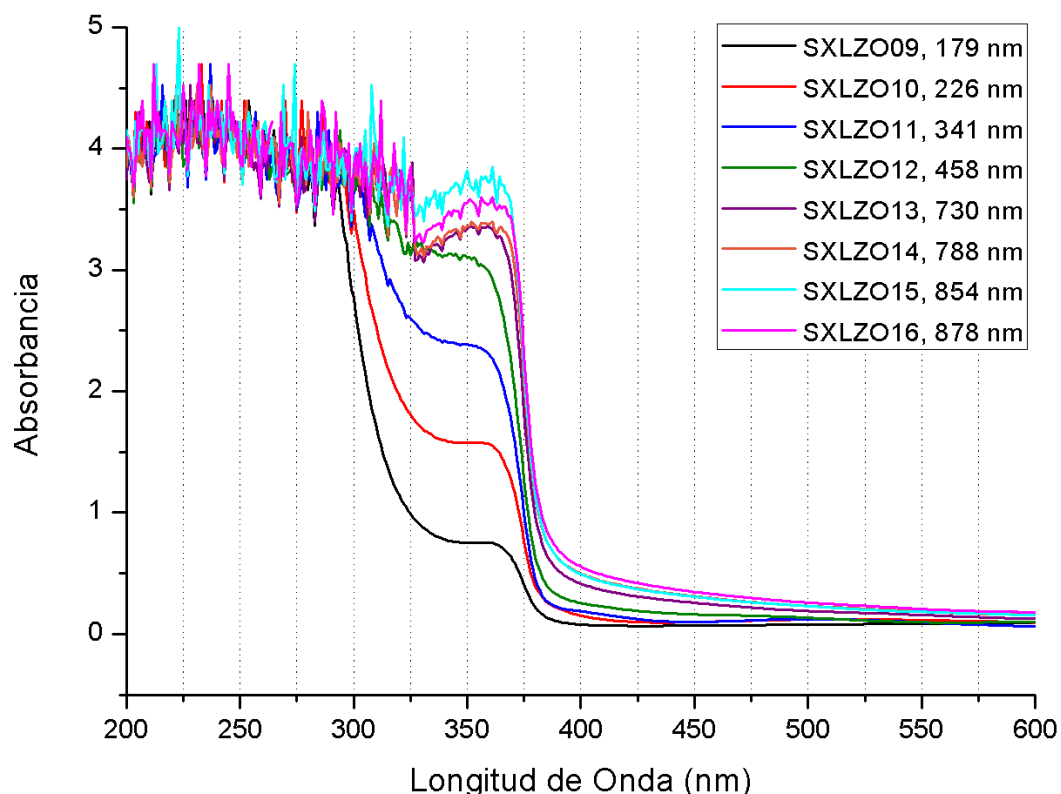


Figura 5.14: Absorbancia de las muestras de ZnO:Li con diferente espesor.

cantidad de niveles aceptores conforme aumenta el espesor de la película delgada.

5.7. Resultados de Películas Delgadas tipo-p

En el apéndice C se presentan por separado las gráficas de los resultados de los depósitos en los cuales se obtuvo conductividad tipo-p, y que se presentaron en el apartado de propiedades eléctricas.

Los resultados más significativos se obtuvieron para concentraciones de litio entre 15%-20%; y considerando el promedio de transmitancia en el espectro visible los mejores resultados corresponden al 20%. Se hicieron depósitos posteriores con las mismas condiciones para verificar la reproducibilidad: molaridad de 0.09 mol/L; temperatura de depósito de 380°C; 18 ml de solución precursora; tiempo de depósito de 16 minutos; flujos de arrastre y director de 1.82 L/min y 1.92 L/min respectivamente, en atmósfera de aire. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.5; aunque no se obtuvieron los mismos valores en cuanto a las propiedades eléctricas sí se obtuvo conductividad tipo-p: la concentración de portadores está entre $10^{17} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$ a excepción de una película la cual fue sintetizada en otro sistema

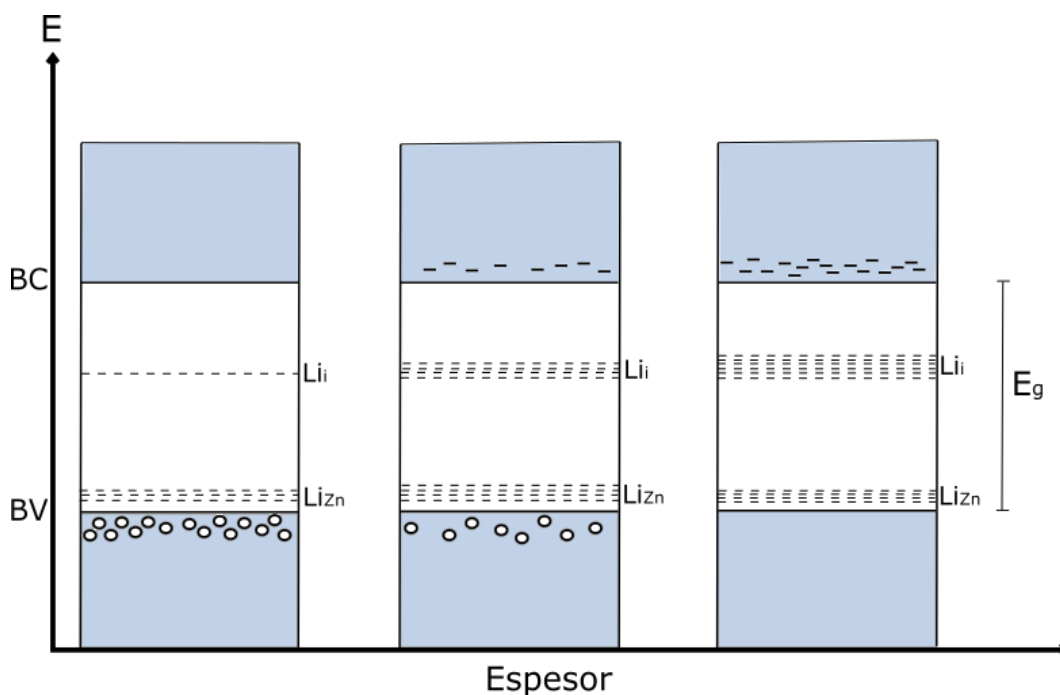


Figura 5.15: Esquema de los niveles de energía introducidos al gap del ZnO por el litio, y cómo éstos dependen del espesor de la película.

de rocío. Las movilidades varían entre $0.2\text{-}3.0\text{cm}^2/\text{Vs}$. Los espesores se mantuvieron muy parecidos entre $313\text{-}476\text{nm}$; y del mismo modo el promedio de transmitancia en el visible alrededor del 78%. La muestra de nombre LZO-A establece las condiciones y propiedades que se pretendieron reproducir.

Muestra	LZO-A	LZO-B	LZO-C	LZO-D	LZO-E
Espesor (nm)	386.0	387.0	476.0	313.0	388.0
T. Promedio %	81.1950	80.1309	74.9415	79.2411	77.9803
Concentración de portadores ($10^{18}/\text{cm}^3$)	4.11	0.154	0.243	1.61	0.012
Movilidad (cm^2/Vs)	0.803	0.273	1.74	0.905	2.85
Conductividad ($1/\Omega\text{cm}$)	0.529	0.007	0.068	0.233	0.005
Coef. Hall (cm^3/C)	1.5	40.6	25.7	3.9	531.5

Tabla 5.5: Depósitos reproduciendo las condiciones y propiedades de la muestra LZO-A con 20% de litio a 380°C .

En las tablas a continuación 5.6-5.8 se muestran algunos de los resultados que se han obtenido al sintetizar películas delgadas de ZnO:Li. Las técnicas de depósito van

desde PLD hasta Sol-Gel; además se comparan dichos resultados con los obtenidos en esta tesis de investigación. El único trabajo en el que se reporta conductividad tipo-p mediante rocío pirolítico es de M. Ardyanian et al. El cual se utilizó en gran medida como referencia para este trabajo. Las concentraciones de portadores son cuatro órdenes de magnitud menores que las obtenidas, y la resistividad es 15 veces mayor; sin embargo la transmitancia promedio en el visible ronda el 90 %. Por técnicas de sputtering se reportan concentración de portadores un orden de magnitud menor, mientras que las movilidades son ligeramente mayores; la resistividad es del orden de 10^1 . Por la técnica de PLD se reportan valores tanto de concentración de portadores como de movilidad muy similares y en el mismo rango, pero la resistividad también es 15-20 veces mayor; la transmitancia promedio reportada también alrededor del 90 %. Es por la técnica de Sol-Gel en el trabajo de DeYi Wang et al. En el que se reportan las mejores propiedades eléctricas, sobre todo de movilidad la cual excede los $10\text{cm}^2/\text{Vs}$. El trabajo de Kuo-Hong Wu et al. Por erosión magnética pulsada también es uno de los que reporta mejores propiedades eléctricas, aunque la concentración de portadores varía bastante, de $(0.56-6.0)\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, sin embargo el resto de las propiedades son equiparables al hecho mediante la técnica Sol-Gel y RPU en esta tesis. Cabe destacar que ninguno de los dos trabajos de investigación reportan transmitancia promedio alguna pese a que el de Kuo-Hong Wu et al. Fabrica diodos con ZnO:Li como TCO.

Autor P.	DeYi W. ⁵³	Kuo-H. Wu ³¹	M. Ardy. ⁴⁶	Esta Tesis
Técnica	Sol-Gel	Sputtering mag. Pul.	RPN	RPU
Espesor (nm)	-	-	130	400
T. Prom. %	-	-	>90	75-80
% Li	15	0.1-0.3	20	15-20
p ($10^{18}/\text{cm}^3$)	5.32	0.5-6.0	0.000132	4.11-5.92
μ (cm^2/Vs)	10.7	1.1-1.9	-	0.505-0.803
ρ (Ωcm)	1.10	0.56-0.92	30.0	1.89-2.09
Fase	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita
T. Grano (nm)	36	-	-	22
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	350-600	-	450	380-430

Tabla 5.6: Comparación de resultados reportados por diversas técnicas en la obtención de ZnO:Li tipo-p y los resultados obtenidos en esta tesis.

Autor P.	Y.J. Zeng⁵⁴	Bin Xiao⁵⁵	S. H. Jeong⁵⁶	Y. J. Zeng⁵⁷
Técnica	Sputtering mag. Reac.	Láser puls.	RF Sputtering	Sputtering mag. Reac.
Espesor (nm)	350	300	-	-
T. Prom. %	90	90	-	-
% Li	0.1	0.1	4	0.1
p ($10^{18}/\text{cm}^3$)	0.101	1.37	-	0.144
μ (cm^2/Vs)	3.47	0.134	-	2.65
ρ (Ωcm)	17.6	34.0	10^7	16.4
Fase	Wurtzita	Wurtzita	-	Wurtzita
T. Grano (nm)	-	31	-	-
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	570	450	-	-

Tabla 5.7: Continúa comparación de resultados reportados por diversas técnicas en la obtención de ZnO:Li tipo-p y los resultados obtenidos en esta tesis.

Autor P.	L. Vines⁵⁸	L. Tang⁵¹	J. G. Lu⁵⁹	K. Meziane⁶⁰
Técnica	Crecimiento hidrotérm	RF Sputering	Láser puls.	Sol-Gel
Espesor (nm)	-	500	300	-
T. Promedio %	-	-	-	85
% Li	-	1	0.6	10-12
p ($10^{18}/\text{cm}^3$)	0.5	-	0.604	-
μ (cm^2/Vs)	-	-	1.75	-
ρ (Ωcm)	-	120.0	5.9	-
Fase	-	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita
T. Grano (nm)	-	-	-	21-39
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	-	-	450	450

Tabla 5.8: Continúa comparación de resultados reportados por diversas técnicas en la obtención de ZnO:Li tipo-p y los resultados obtenidos en esta tesis.

Conclusiones

Los parámetros de depósito en RPU para películas de ZnO:Li a partir de una solución precursora compuesta de metanol anhidro y agua desionizada (3:1) con acetato de zinc dihidratado y cloruro de litio como precursor para la impureza son los siguientes:

- Temperatura de depósito entre 380-400°C
- Cantidad de solución precursora: 18 ml. Tiempo de depósito: 16 min
- Flujos de arrastre y director de 1.82 L/min y 1.92 L/min respectivamente
- Molaridad: 0.09 mol/L. Concentración de litio: 20 %

Las condiciones anteriores dieron como resultado las siguientes propiedades:

- Concentración de portadores entre $10^{17} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$ con conductividad tipo-p
- Movilidad entre $10^{-1} - 10^0 \text{cm}^2/\text{Vs}$
- Conductividad del orden de $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
- Espesor entre 300-600nm
- Transmitancia en el espectro visible alrededor del 75 %

Las propiedades eléctricas obtenidas compiten con los resultados reportados en otros trabajos que se mencionan en las tablas 5.6-5.8 y que además utilizan técnicas más controladas y por tanto más costosas. Se refiere al lector al artículo de Kelvin H. L. Zhang et al⁶¹ en el cual presenta una visión actualizada de TCOs tipo-p; el ZnO:Li se podría ubicar entre los materiales que presentan tanto buenas propiedades ópticas como eléctricas.

El análisis estructural mediante DRX muestra que las películas de ZnO:Li tienen una fase wurtzita característica del ZnO, policristalina orientada en el plano (002) y un tamaño de grano de 22 nm.

Se encontró que las películas depositadas de ZnO:Li sobre vidrio a temperaturas entre 350-450°C en atmósfera de aire, a partir de solución precursora compuesta de metanol anhidro y agua desionizada (3:1) con acetato de zinc dihidratado y acetato de litio dihidratado a 0.15M y concentraciones de litio entre 1% y 15% tienen una concentración de portadores entre $10^{18} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$, y movilidades entre $10^{-2} - 10^1 \text{cm}^2/\text{Vs}$ con conductividad tipo-n a excepción de unos casos aislados en los que la conductividad fue tipo-p pero inestable.

Apéndice I

A.1. Tablas de resultados con Acetato de Litio

Muestra	LZO20	LZO01	LZO60	LZO08
Espesor (nm)	911.0	615.0	788.0	810.0
Transmitancia Promedio %	70.8325	69.6048	71.9398	68.2955
Concentración [% Li]	1	2	3	4
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-29.3	-11.6	-797.0	-23.9
Movilidad (cm^2/Vs)	5.68	0.244	0.005	0.120
Conductividad ($1/\Omega cm$)	26.9	0.452	0.604	0.460
Coefficiente Hall (cm^3/C)	-0.213	-0.539	-0.008	-0.261

Tabla A.1: Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 10 minutos, temperatura de depósito de 430°C variando el porcentaje de litio (1%-15%).

Muestra	LZO02	LZO11	LZO29	LZO15
Espesor (nm)	571.0	921.0	639.0	1034.0
Transmitancia Promedio %	78.8575	63.0807	76.7908	70.7101
Concentración [% Li]	5	6	8	10
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-50.9	-63.2	50.5	-39.7
Movilidad (cm^2/Vs)	0.068	0.051	0.021	0.058
Conductividad ($1/\Omega cm$)	506.0	0.514	0.169	0.367
Coefficiente Hall (cm^3/C)	-0.123	-0.987	2.25	-0.157

Tabla A.2: Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 10 minutos, temperatura de depósito de 430°C variando el porcentaje de litio (1%-15%).

A.2. Tablas de resultados con Cloruro de Litio

Muestra	LZO23	LZO26
Espesor (nm)	476.0	823.0
Transmitancia Promedio %	78.5138	71.8151
Concentración [% Li]	13	15
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	28.2	-11.4
Movilidad (cm^2/Vs)	0.030	0.199
Conductividad ($1/\Omega cm$)	0.133	0.363
Coefficiente Hall (cm^3/C)	0.222	-0.548

Tabla A.3: Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 10 minutos, temperatura de depósito de $430^\circ C$ variando el porcentaje de litio (1 %-15 %).

Muestra	LZO69	LZO65	LZO61	LZO43
Espesor (nm)	579.0	571.0	536.5	–
Transmitancia Promedio %	70.1644	74.0239	76.3942	–
Concentración [% Li]	5	10	15	20
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-25.0	-28.8	-12.9	–
Movilidad (cm^2/Vs)	7.40	4.15	0.314	–
Conductividad ($1/\Omega cm$)	29.7	19.1	0.649	–
Coefficiente Hall (cm^3/C)	-24.9	-0.217	-0.484	–

Tabla A.4: Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de $360^\circ C$ variando el porcentaje de litio (5 %-30 %).

Muestra	LZO72	LZO76
Espesor (nm)	607.5	–
Transmitancia Promedio %	69.6708	74.9334
Concentración [% Li]	25	30
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-13.7	-24.0
Movilidad (cm^2/Vs)	3.29	1.60
Conductividad ($1/\Omega cm$)	7.20	6.14
Coefficiente Hall (cm^3/C)	-0.457	-0.239

Tabla A.5: Continúa depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de $360^\circ C$ variando el porcentaje de litio (5 %-30 %).

Muestra	LZO68	LZO64	LZO60	LZO43
Espesor (nm)	828.0	540.0	704.0	386.0
Transmitancia Promedio %	73.8985	76.9169	72.4994	81.1950
Concentración [% Li]	5	10	15	20
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-19.7	-64.4	5.92	4.11
Movilidad (cm^2/Vs)	4.87	0.125	0.505	0.803
Conductividad ($1/\Omega cm$)	15.4	1.29	0.478	0.529
Coefficiente Hall (cm^3/C)	-0.316	-0.0969	1.06	1.52

Tabla A.6: Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de $380^\circ C$ variando el porcentaje de litio (5 %-30 %).

Muestra	LZO73	LZO77
Espesor (nm)	569.0	366.0
Transmitancia Promedio %	73.1637	84.1553
Concentración [% Li]	25	30
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-12.8	-0.331
Movilidad (cm^2/Vs)	2.17	5.87
Conductividad ($1/\Omega cm$)	4.43	0.312
Coefficiente Hall (cm^3/C)	-0.489	18.8

Tabla A.7: Continúa depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de $380^\circ C$ variando el porcentaje de litio (5 %-30 %).

Muestra	LZO67	LZO63	LZO59	LZO46
Espesor (nm)	863.0	738.0	725.0	303.0
Transmitancia Promedio %	71.3521	72.3047	69.1829	78.0419
Concentración [% Li]	5	10	15	20
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-18.0	-26.3	0.00411	0.00451
Movilidad (cm^2/Vs)	3.27	0.247	16.2	2.69
Conductividad ($1/\Omega cm$)	9.45	1.04	0.017	0.00194
Coefficiente Hall (cm^3/C)	-0.346	-0.237	1520.0	1390.0

Tabla A.8: Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de $400^\circ C$ variando el porcentaje de litio (5 %-30 %).

Muestra	LZO71	LZO75
Espesor (nm)	549.0	590.0
Transmitancia Promedio %	73.1760	70.0719
Concentración [% Li]	25	30
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-11.3	-0.437
Movilidad (cm^2/Vs)	0.290	0.801
Conductividad ($1/\Omega cm$)	0.524	0.0560
Coefficiente Hall (cm^3/C)	0.524	14.3

Tabla A.9: Continúa depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de $400^\circ C$ variando el porcentaje de litio (5 %-30 %).

Muestra	LZO66	LZO62	LZO58	LZO46
Espesor (nm)	769.0	516.0	605.0	524.0
Transmitancia Promedio %	76.0570	78.4004	73.5876	71.2598
Concentración [% Li]	5	10	15	20
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	-22.8	10.4	0.0668	0.0468
Movilidad (cm^2/Vs)	0.688	0.128	0.292	0.376
Conductividad ($1/\Omega cm$)	2.51	0.214	0.00312	0.00282
Coefficiente Hall (cm^3/C)	-0.274	0.600	93.5	133.0

Tabla A.10: Depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de $430^\circ C$ variando el porcentaje de litio (5 %-30 %).

Muestra	LZO70	LZO74
Espesor (nm)	445.0	493.0
Transmitancia Promedio %	65.3163	74.6691
Concentración [% Li]	25	30
Concentración de portadores ($10^{18}/cm^3$)	0.0634	0.0000160
Movilidad (cm^2/Vs)	8003.0	5.60
Conductividad ($1/\Omega cm$)	0.00843	0.0.0000143
Coefficiente Hall (cm^3/C)	98.4	391000.0

Tabla A.11: Continúa depósitos con flujo de arrastre y director constante, tiempo de depósito de 16 minutos, temperatura de depósito de $430^\circ C$ variando el porcentaje de litio (5 %-30 %).

Apéndice II

Se muestra en la figura B.1 a continuación los cambios en la masa del acetato de litio dihidratado. La primera pérdida de masa de 35 % empezando a aproximadamente 70°C se atribuye a las dos moléculas de agua y a aquella que ha sido absorbida por el compuesto. Tiene una primera caída que termina a 104°C, y otra que termina a aproximadamente 235°C. A partir de dicha temperatura (350°C) la molécula de de ión acetato comienza a descomponerse gradualmente⁶² formando complejos organometálicos de acuerdo con la siguiente reacción

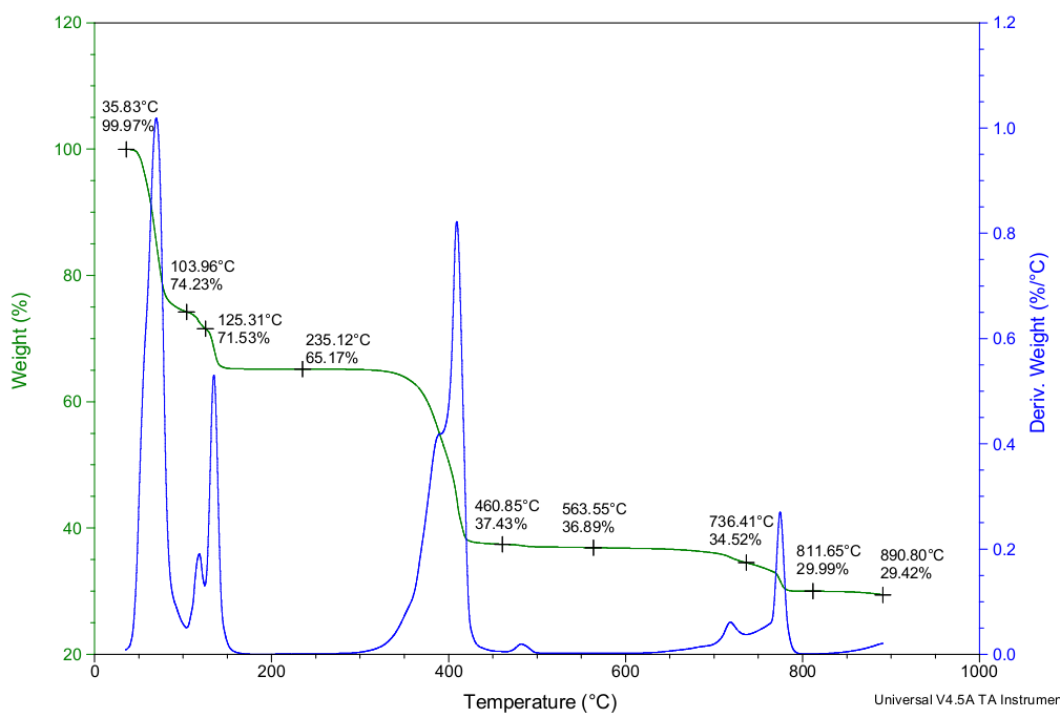
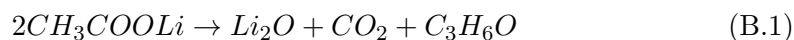


Figura B.1: Análisis termogravimétrico del acetato de litio dihidratado en aire con rampa de temperatura de 10°C/min.

De 470-800°C se forman algunos compuestos volátiles a partir de la molécula de acetato los cuales se evaporan lentamente. Poco antes de los 800°C aún queda

casi 30 % de peso molecular total, el cual corresponde a óxido de litio con un peso molecular de 29.87 g/mol. Dicho compuesto no alcanza a descomponerse en el rango de temperatura analizado.

En la siguiente figura B.2 se muestra TGA del cloruro de litio. La primera caída a aproximadamente 100°C es debida al vapor de agua que absorbe del ambiente el LiCl. Después de eso la molécula no comienza a descomponerse hasta los 800°C, pasando los 1050°C todo se ha evaporado.

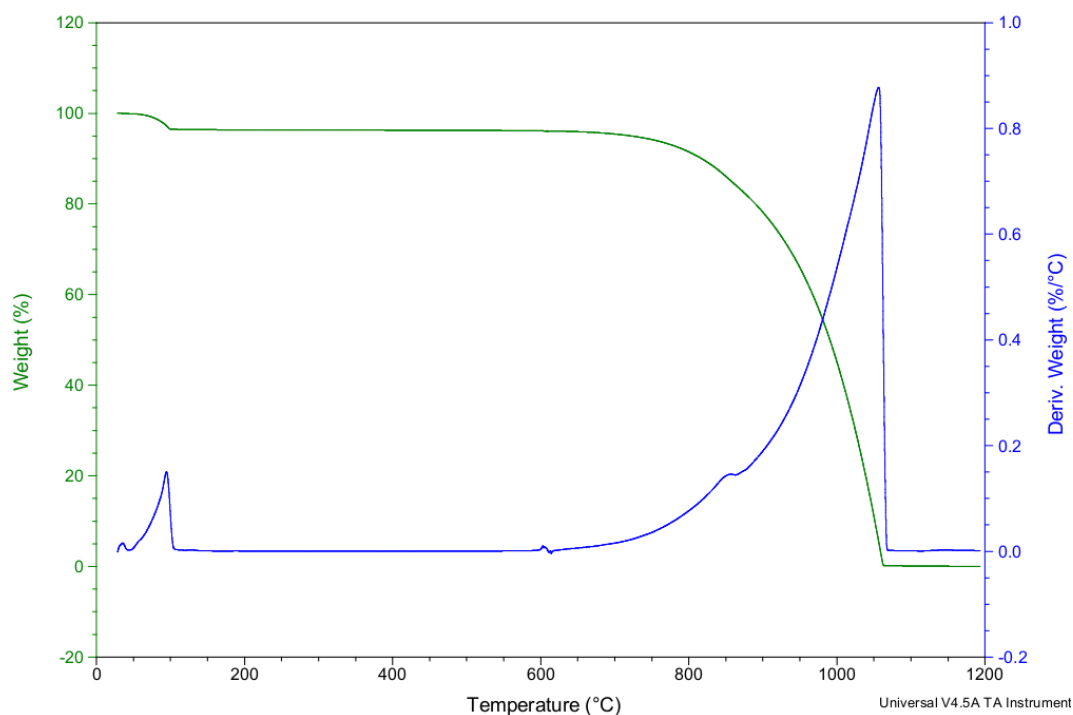


Figura B.2: Análisis termogravimétrico del cloruro de litio en aire con rampa de temperatura de 10°C/min.

Apéndice III

C.1. Gráficas de las propiedades eléctricas de películas de ZnO:Li tipo-p

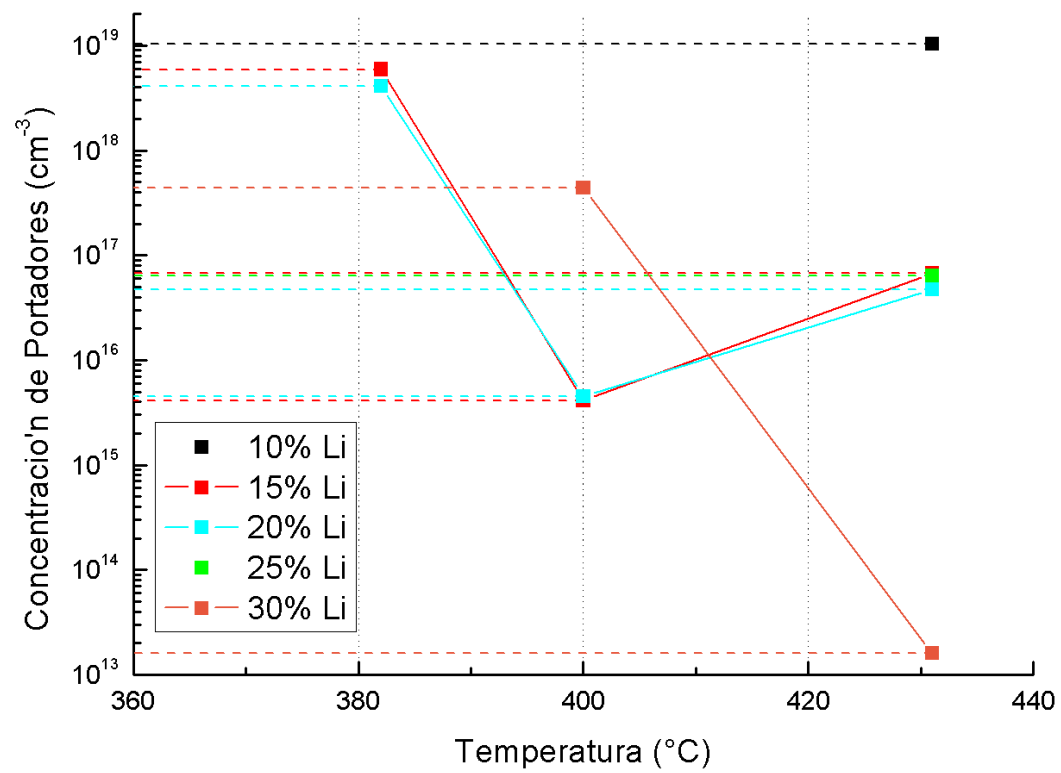


Figura C.1: Concentración de portadores en escala logarítmica contra temperatura de depósito.

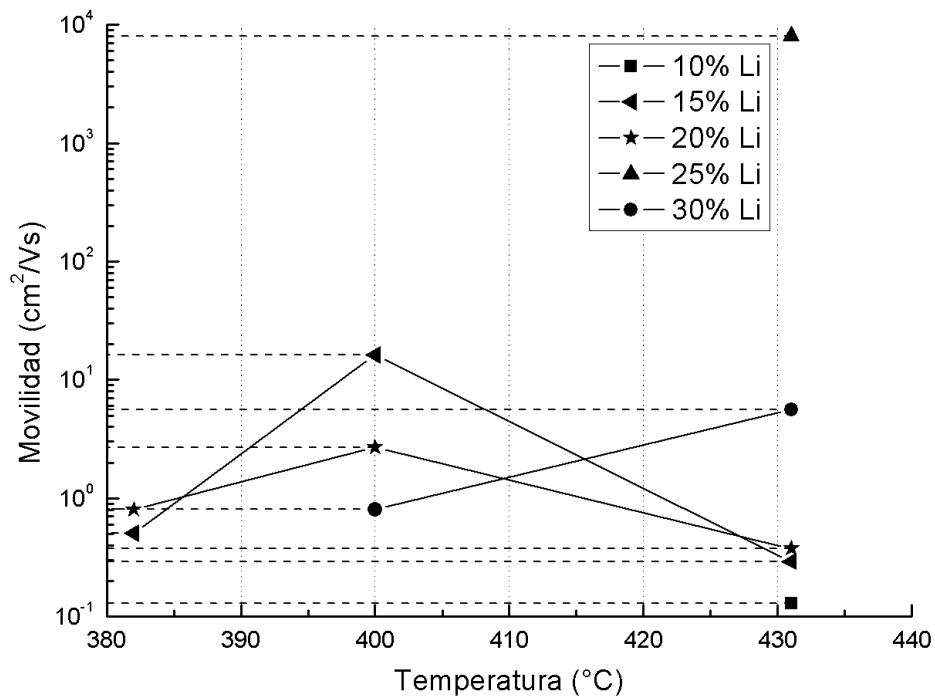


Figura C.2: Movilidad en escala logarítmica contra temperatura de depósito.

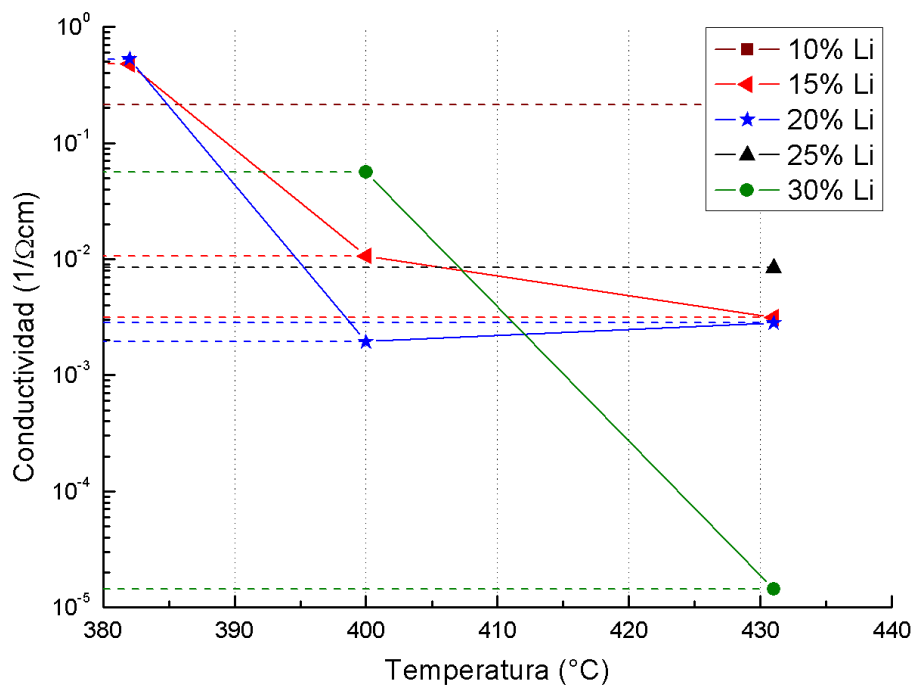


Figura C.3: Conductividad en escala logarítmica contra temperatura de depósito.

Bibliografía

*Y así, del mucho leer y del poco dormir, se le
secó el cerebro de manera que vino a perder el
juicio.*

Miguel de Cervantes Saavedra

- [1] Andreas Stadler. Transparent Conducting Oxides: An Up-To-Date Overview. *Materials*, 5(12):661–683, 2012.
- [2] Tadatsugu Minami. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films*, 516(17):5822–5828, 2008.
- [3] B. Juárez. Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultradelgadas de Al. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Marzo 2016.
- [4] Kun Tang, Shu-Lin Gu, Jian-Dong Ye, Shun-Ming Zhu, Rong Zhang, and You-Dou Zheng. Recent progress of the native defects and p-type doping of zinc oxide. *Chinese Physics B*, 26(4):047702, 2017.
- [5] Kyoung Kook Kim, Hyun Sik Kim, Dae Kue Hwang, Jae Hong Lim, and Seong Ju Park. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. *Applied Physics Letters*, 83(1):63–65, 2003.
- [6] Janotti Anderson and G Van de Walle Chris. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, 2009.
- [7] J. M. Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang, L. D. Chen, and Q. Yao. Synthesis and characterization of two-layer-structured ZnO p-n homojunctions by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, 84(19):3783–3785, 2004.
- [8] Saraswathi Chirakkara and S.B. Krupanidhi. Pulsed laser deposited ZnO/ZnO:Li multilayer for blue light emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 131(8):1649–1654, 2011.
- [9] George Adamopoulos, Stuart Thomas, Paul H. Wöbkenberg, Donal D.C. Bradley, Martyn A. McLachlan, and Thomas D. Anthopoulos. High-mobility low-voltage ZnO and Li-doped ZnO transistors based on ZrO₂ high-k dielectric grown by spray pyrolysis in ambient air. *Advanced Materials*, 23(16):1894–1898, 2011.

- [10] George Adamopoulos, Aneeqa Bashir, Stuart Thomas, William P. Gillin, Stamatios Georgakopoulos, Maxim Shkunov, Mohamed A. Baklar, Natalie Stingelin, Robert C. Maher, Lesley F. Cohen, Donal D C Bradley, and Thomas D. Anthopoulos. Spray-deposited Li-doped ZnO transistors with electron mobility exceeding 50 cm²/Vs. *Advanced Materials*, 22(42):4764–4769, 2010.
- [11] Oliver Schmidt, Arnd Geis, Peter Kiesel, Chris G. Van De Walle, Noble M. Johnson, Andrey Bakin, Andreas Waag, and Gottfried H. Döhler. Analysis of a conducting channel at the native zinc oxide surface. *Superlattices and Microstructures*, 39(1-4):8–16, 2006.
- [12] Robert Green. Hall effect measurements in materials characterization. online, 2011.
- [13] B. D. Cullity. *Elements of X-RAY DIFFRACTION*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., segunda edition, 1978.
- [14] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, segunda edition, 1981.
- [15] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Holi Saunders International Editions, segunda edition, 1976.
- [16] R. A. Smith. *Semiconductors*. Cambridge University Press, Londres, segunda edition, 1979.
- [17] Ü Özgür, Ya I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. DoÇşan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoİş. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):1–103, 2005.
- [18] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, and H. Kalt. ZnO rediscovered - Once again!? *Superlattices and Microstructures*, 38(4-6):209–222, 2005.
- [19] Dirk Vogel, Peter Krueger, and Johannes Pollmann. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*, 52(20):316–319, 1995.
- [20] Chris G. Van De Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 85(5):1012–1015, 2000.
- [21] Anderson Janotti and Chris G. Van De Walle. Native point defects in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16):1–22, 2007.
- [22] Yanli Liu, Yufang Li, and Haibo Zeng. ZnO-based transparent conductive thin films: Doping, performance, and processing. *Journal of Nanomaterials*, 2013(Cvd), 2013.

- [23] Harald Hagendorfer, Karla Lienau, Shiro Nishiwaki, Carolin M. Fella, Lukas Kranz, Alexander R. Uhl, Dominik Jaeger, Li Luo, Christina Gretener, Stephan Buecheler, Yaroslav E. Romanyuk, and Ayodhya N. Tiwari. Highly transparent and conductive ZnO: Al thin films from a low temperature aqueous solution approach. *Advanced Materials*, 26(4):632–636, 2014.
- [24] Chumpol Supatutkul, Sittichain Pramchu, Atchara Punya Jareonjittichai, and Yongyut Laosiritaworn. First principle study of the conductive type stability in Sn, Li and Li-Ni doped ZnO nanosheet. *Ceramics International*, 43:S525–S528, 2017.
- [25] M. S. Polarz, A. Orlov, A. Hoffmann, M. R. Wagner, C. Rauch, R. Kirste, W. Gehlhoff, Y. Aksu, M. Driess, M. W.E. Van Den Berg, and M. Lehmann. A systematic study on zinc oxide materials containing group I metals (Li, Na, K)-synthesis from organometallic precursors, characterization and properties. *Chemistry of Materials*, 21(16):3889–3897, 2009.
- [26] A. Carvalho, A. Alkauskas, Alfredo Pasquarello, A. K. Tagantsev, and N. Setter. A hybrid density functional study of lithium in ZnO: Stability, ionization levels, and diffusion. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(19), 2009.
- [27] B.K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter, N. Volbers, A. Zeuner, and J. Sann. On the role of group I elements in ZnO. *Applied Physics A*, 88(1):119–123, 2007.
- [28] Eun Cheol Lee and K. J. Chang. Possible p-type doping with group-I elements in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(11), 2004.
- [29] J.J. Lander. Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(3-4):324–334, 1960.
- [30] Trilok Kumar Pathak, Vinod Kumar, H.C. Swart, and L.P. Purohit. Effect of doping concentration on the conductivity and optical properties of p-type ZnO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 480:31–35, 2016.
- [31] Kuo Hong Wu, Li Yi Peng, Mochamad Januar, Kuo Chuang Chiu, and Kou Chen Liu. Fabrication and optimization process of p-type Li: ZnO oxide semiconductor. *Thin Solid Films*, 570(PB):417–422, 2014.
- [32] S Lee, Y E Jeong, D Lee, Y R Sui, B Yao, Z Hua, Anderson Janotti, Chris G Van De Walle, M N H Liton, M K R Khan, M M Rahman, Li Honglin, Lv Yingbo, Li Jinzhu, Yao-Teng Chuang, Jhe-Wei Liou, and Wei-Yen Woon. Formation of p-type ZnO thin film through co-implantation Oxygen partial pressure dependent electrical conductivity type conversion of phosphorus-doped ZnO thin films Fabrication and properties of B, N codoped p-type ZnO thin films Fundamentals of zinc oxide. *IOP Publishing, Nanotechnology*, 2016.

- [33] Matthew D. McCluskey, Caleb D. Corolewski, Jinpeng Lv, Marianne C. Tarun, Samuel T. Teklemichael, Eric D. Walter, M. Grant Norton, Kale W. Harrison, and Su Ha. Acceptors in ZnO. In *Journal of Applied Physics*, volume 117, 2015.
- [34] Wang Jing-Wei, Bian Ji-Ming, and Hong-Wei Liang. Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics Kazunori Minegishi et al Jpn. J. Appl. Phys*, 36, 1997.
- [35] Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, B. Liu, Y. Che, L. P. Zhu, and B. H. Zhao. Study on the Hall-effect and photoluminescence of N-doped p-type ZnO thin films. *Materials Letters*, 61(1):41–44, 2007.
- [36] J F Rommeluè, L Svob, F Jomard, J Mimila-Arroyo,) A Lusson, V Sallet, and Y Marfaing. Electrical activity of nitrogen acceptors in ZnO films grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Marfaing Citation: Appl. Phys. Lett*, 83(287), 2003.
- [37] X Li, Y Yan, T A Gessert, C L Perkins, D Young, C Dehart, M Young, T J Coutts, and) Y Yan. Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films On the formation and stability of -type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films Applied Physics Letters*, 21(86):1342–112112, 2003.
- [38] Alessandra Catellani and Arrigo Calzolari. Codoping and interstitial deactivation in the control of amphoteric Li dopant in ZNO for the realization of p-type TCOS. *Materials*, 10(4), 2017.
- [39] Brian D. Viezbicke, Shane Patel, Benjamin E. Davis, and Dunbar P. Birnie. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 252(8):1700–1710, 2015.
- [40] M. Langlet and J. C. Joubert. The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol. *Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 21:55–79, 1993.
- [41] Alvin M. Goodman. Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer. *Applied Optics*, 17(17):2779, 1978.
- [42] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1–9, 1958.
- [43] Lin Li Sam Zhang and Ashok Kumar. *Materials Characterization Techniques*. CRC Press, Taylor & Francis Group, primera edition, 2008.

- [44] Frédéric Caillaud, Agnès Smith, and Jean-François Baumard. Effect of pH of the Solution on the Deposition of Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(4):998–1002, 1993.
- [45] S. Edinger, J. Bekacz, M. Richter, R. Hamid, R. A. Wibowo, A. Peić, and T. Dimopoulos. Influence of the acetic acid concentration on the growth of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis of aqueous solutions. In *Thin Solid Films*, volume 594, pages 238–244, 2015.
- [46] M Ardyanian and N Sedigh. Heavy lithium-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Bull. Mater. Sci.*, 37(6):1309–1314, 2014.
- [47] M. J. Rivera, E. B. Ramírez, B. Juárez, J. González, J. M. García-León, L. Escobar-Alarcón, and J. C. Alonso. Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts. *Thin Solid Films*, 605:108–115, 2016.
- [48] Robert J. Lang. Ultrasonic Atomization of Liquids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 34(1):6–8, 1962.
- [49] Adolfo A. Mosquera, David Horwat, Alexandr Rashkovskiy, Anatoly Kovalev, Patrice Miska, Dmitry Wainstein, Jose M. Albella, and Jose L. Endrino. Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films. *Scientific Reports*, 3, 2013.
- [50] Claus F. Klingshirn. ZnO: Material, physics and applications. *ChemPhysChem*, 8(6):782–803, 2007.
- [51] Lidan Tang, Bing Wang, Yue Zhang, and Yousong Gu. Structural and electrical properties of Li-doped p-type ZnO thin films fabricated by RF magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: B*, 176(7):548–551, 2011.
- [52] Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, J. G. Lu, W. Z. Xu, L. P. Zhu, B. H. Zhao, and Sukit Limpijumnong. Identification of acceptor states in Li-doped p-type ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 89(4), 2006.
- [53] DeYi Wang, Jian Zhou, and GuiZhen Liu. Effect of Li-doped concentration on the structure, optical and electrical properties of p-type ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1-2):802–805, 2009.
- [54] Yu Jia Zeng, Zhi Zhen Ye, Wei Zhong Xu, Lan Lan Chen, Dan Ying Li, Li Ping Zhu, Bing Hui Zhao, and Ying Lin Hu. Realization of p-type ZnO films via monodoping of Li acceptor. *Journal of Crystal Growth*, 283(1-2):180–184, 2005.
- [55] Bin Xiao, Zhizhen Ye, Yinzhu Zhang, Yujia Zeng, Liping Zhu, and Binghui Zhao. Fabrication of p-type Li-doped ZnO films by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 253(2):895–897, 2006.

- [56] S. H. Jeong, B. N. Park, S. B. Lee, and J. H. Boo. Study on the doping effect of Li-doped ZnO film. *Thin Solid Films*, 516(16):5586–5589, 2008.
- [57] Y J Zeng, Z Z Ye, J G Lu, W Z Xu, L P Zhu, B H Zhao, and Sukit Limpijumnong. Identification of acceptor states in Li-doped -type ZnO thin films Optoelectronic properties of phosphorus doped p-type ZnO films grown by dual ion beam sputtering Identification of acceptor states in Li-doped p-type ZnO thin films. *Citation: Appl. Phys. Lett. Journal of Applied Physics Applied Physics Letters Applied Physics Letters Applied Physics Letters Journal of Applied Physics Journal of Applied Physics*, 8911(10):42106–41301, 2006.
- [58] L. Vines, E. V. Monakhov, R. Schifano, W. Mtangi, F. D. Auret, and B. G. Svensson. Lithium and electrical properties of ZnO. *Journal of Applied Physics*, 107(10), 2010.
- [59] J. G. Lu, Y. Z. Zhang, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, H. P. He, L. P. Zhu, J. Y. Huang, L. Wang, J. Yuan, B. H. Zhao, and X. H. Li. Control of p- and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 89(11):1–4, 2006.
- [60] Karima Meziane, Bullet Ahmed El Hichou, Bullet Asmae El Hamidi, Bullet Mostafa Chhiba, Bullet Abdellatif Bourial, and Bullet Abdelmajid Almaggoussi. Li concentration dependence of structural properties and optical band gap of Li-doped ZnO films. *Applied Physics A. Materials Science & Processing*, page 6, 2016.
- [61] Kelvin H L Zhang, Kai Xi, Mark G Blamire, and Russell G Egdell. *P*-type transparent conducting oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(38):383002, 2016.
- [62] Titipun Thongtem and Somchai Thongtem. Preparation and Characterization of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ Powder Used as Cathode Materials. *Journal of Materials Online*, 1(September):1–10, 2005.