



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
ZnO:Ga³⁺ OBTENIDAS POR LA TÉCNICA DE SOL-GEL**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN FÍSICA APLICADA

PRESENTA:
MAGALY RAMÍREZ COMO

DIRECTOR:
DR. JULIÁN JAVIER CARMONA RODRÍGUEZ

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA, MAYO 2015.

A la energía que existe dentro de mi.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de todo corazón a ese poder infinito, esa fuerza poderosa que me ha sostenido en cada una de mis etapas y nuevamente me ayuda a terminar un capítulo en esta vida.

Agradezco a mis padres, Flor de Ma. Como Ramírez y J. Jorge Ramírez Ríos, por todo su amor, por su apoyo incondicional y palabras de aliento que me han ayudado a levantarme hasta en los momentos mas difíciles. Agradezco a mis hermanos por estar ahí con una sonrisa o quizás una ligera llamada de atención, por compartir sus experiencias y mostrarme el lado amable de la vida cuando lo necesitaba.

A mi director de tesis, Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez, por la confianza depositada en mi, por abrirme más el panorama acerca de ésta rama de la física y compartir su conocimiento conmigo, por todos sus comentarios y asesorías, por su motivación y las instituciones que me permitió conocer, por todo su apoyo infinitas gracias.

A mis sinodales, Dr. Rafael Martínez Martínez, Dr. Salomón González Martínez y M.C. Maxvell Gustavo Jiménez Escamilla por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, por sus observaciones y sugerencias realizadas. A la Universidad Tecnológica de la Mixteca por darme la oportunidad de prepararme profesionalmente y a todos mis profesores por compartir conmigo sus conocimientos y por todas sus aportaciones en mi formación académica.

A PROMEP (Programa de Mejoramiento del Profesorado) por la beca otorgada y el financiamiento brindado al trabajo bajo el proyecto UTMIX-PTC-040.

Al Dr. Rosendo Lozada Morales, Dr. Sergio J. Jiménez Sandoval y Dr. Orlando Ozelaya Angel por la facilidades otorgadas para realizar las diferentes caracterizaciones.

Al Dr. Marcelino Becerril Silva por la medición de conductividad en el oscuro en función de la temperatura realizada en CINVESTAV Zacatenco.

Al Q.A. Cyntia I. Zuñiga Romero por la medición de propiedades ópticas realizadas en CINVESTAV Querétaro.

Al Q.A. Martín A. Hernández Landaverde por las mediciones de difracción de rayos X realizadas en CINVESTAV Querétaro.

Al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo por la medición de propiedades eléctricas por efecto Hall realizadas en CINVESTAV Querétaro.

Al M.C. Laura E. Serrano de la Rosa por la medición de los espesores por medio de perfilometría realizados en el IFUAB en la BUAP.

Al M.C. Erick Reyes Cervantes por las mediciones de microscopia de fuerza atómica realizadas en el CUVyTT en la BUAP.

Por último, agradezco a mis grandes amigos y a los que además de ser mis amigos también fueron mis compañeros de carrera por su compañía durante estos más de cinco años, por el conocimiento compartido, por la infinitas experiencias que me ayudaron a crecer, por volverse la familia que no tenia cerca, por su cariño, apoyo y ayuda incondicional, muchas gracias.

Magaly Ramírez Como, Mayo de 2015.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se sintetizaron y analizaron películas delgadas de ZnO:Ga³⁺ preparadas sobre sustratos de vidrio portaobjetos por la técnica de sol-gel utilizando el método de inmersión-remoción. Haciendo uso del precursor acetilacetonato de galio (C₁₅H₂₁GaO₆) las películas fueron impurificadas con diferentes concentraciones de Ga³⁺. El presente trabajo se dividió en dos partes con la finalidad de estudiar la influencia de la temperatura y la concentración del impurificante. Primeramente se prepararon películas ZnO y de ZnO:Ga³⁺ con concentraciones de 2 y 4 % at. y posteriormente fueron sometidas a tratamientos térmicos de 400, 450 y 500 °C por 1 h en atmósfera abierta. Los resultados de XRD indican que las muestras sometidas a tratamientos térmicos resultaron ser policristalinas con una estructura hexagonal y las muestras de ZnO sin impurificar presentan una orientación preferencial a lo largo del plano (002). Además, con el aumento de la temperatura el tamaño de grano y la distancia interplanar se incrementan, contrario a lo que sucede con el ancho de banda, el cual disminuye. Posteriormente se fijó la temperatura del tratamiento térmico en 500 °C y se agregaron, para completar la serie, películas con impurificaciones de 1 y 3 % at. De acuerdo con los resultados de XRD, en esta serie las películas impurificadas con Ga³⁺ muestran una disminución en su cristalinidad. Por otra parte, por AFM se pudo observar que al aumentar la concentración del impurificante el tamaño de grano y rugosidad disminuyen. Con respecto al ancho de banda prohibida, se observa un aumento conforme la concentración de Ga³⁺ incrementa. Por último, la resistividad de las películas impurificadas fue de 3.04x10²Ωcm para la muestra con 3% at., la cual es 3 órdenes de magnitud menor comparada con la resistividad de 3.10x10⁵Ωcm de la muestra de ZnO.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	viii
ÍNDICE GENERAL	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
INTRODUCCIÓN	xvi
1 TÉCNICA DE CRECIMIENTO SOL - GEL	1
1.1 Etapas del proceso sol - gel	2
1.1.1 Hidrólisis	2
1.1.2 Condensación	3
1.1.3 Secado	4
1.2 Técnica de recubrimiento de inmersión-remoción (Dip - Coating)	4
2 ANTECEDENTES TEÓRICOS	6
2.1 Estructura cristalina	6
2.2 La red recíproca	8
2.3 Conductividad Eléctrica	10
2.4 Propiedades del ZnO	13

3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	15
3.1	Difracción de Rayos X (XRD)	15
3.1.1	Ley de Bragg	15
3.1.2	Condiciones para la difracción	17
3.1.3	Técnica de difracción	18
3.2	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	19
3.2.1	Principio de funcionamiento	19
3.3	Espectroscopia UV-Vis	21
3.3.1	Transmitancia y Absorbancia	22
3.4	Perfilometría	26
3.5	Conductividad Eléctrica	27
3.5.1	Método de 2 puntas	28
4	DETALLES EXPERIMENTALES	32
4.1	Limpieza de sustrato	32
4.1.1	Desengrasado de los sustratos	32
4.1.2	Ataque químico	33
4.2	Preparación de las soluciones precursoras	33
4.2.1	Reactivos	33
4.2.2	Solución precursora de ZnO	33
4.2.3	Solución impurificada ZnO:Ga ³⁺	36
4.3	Parámetros de crecimiento	36
4.4	Caracterización	38
4.4.1	Difracción de rayos X	38
4.4.2	Microscopia de fuerza atómica	38
4.4.3	Espectroscopia UV-Vis	38
4.4.4	Perfilometría	39
4.4.5	Conductividad eléctrica	39
5	ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
5.1	Películas de ZnO:Ga ³⁺ sometidas a T_{tt} de 400, 450 y 500 °C	41
5.1.1	Difracción de Rayos X (XRD)	42

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	xi
5.1.2 Absorción Óptica	46
5.2 Películas de ZnO:Ga ³⁺ sometidas a T_{tt} de 500 °C	49
5.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)	50
5.2.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	52
5.2.3 Absorción Óptica	54
5.2.4 Resistividad Eléctrica	55
6 CONCLUSIONES	62
6.1 Películas de ZnO:Ga ³⁺ sometidas a T_{tt} de 400, 450 y 500 °C	62
6.2 Películas de ZnO:Ga ³⁺ sometidas a T_{tt} de 500 °C	63
6.3 Trabajo a futuro	64
REFERENCIAS	65

ÍNDICE DE TABLAS

4.1	Cantidades de los reactivos utilizados.	34
4.2	Porcentaje de impurificante y cantidad de acetilacetionato de galio requerida.	37
4.3	Notación de las muestras analizadas en la primera parte del trabajo. Películas delgadas de ZnO:Ga ³⁺ sometidas a T_{tt} de 400 a 500 °C, con las concentraciones de Ga ³⁺ indicadas.	37
4.4	Muestras analizadas en la segunda parte del trabajo. Películas delgadas de ZnO:Ga ³⁺ sometidas a una T_{tt} de 500 °C.	38
5.1	Parámetro de red, distancia interplanar y esfuerzos en películas delgadas de ZnO y GZO.	44

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Ruta química seguida por la técnica de sol – gel [1].	2
1.2	Método de recubrimiento por inmersión.	5
2.1	(a) Formación de una estructura cristalina y (b) celda unitaria.	7
2.2	Tipos de redes de Bravais.	8
2.3	Estructuras de bandas para un sólido (a) conductor, (b) semiconductor y (c) aislante.	10
2.4	Semiconductores (a) tipo n y (b) tipo p	12
2.5	Estructuras cristalinas de ZnO: (a) rocksalt cúbica, (b) zinc blenda cúbica y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y en negras representan átomos de O y Zn, respectivamente [2].	13
2.6	Estructura hexagonal wurtzita. Las esferas sombreadas en gris y en negras representan átomos de O y Zn, respectivamente [2].	14
3.1	Ley de Bragg.	16
3.2	Esquema de un difractómetro de rayos X con configuración geométrica de Haz Paralelo. A = fuente de rayos X y B = detector.	18
3.3	Interacción de la punta del cantilever con la superficie de la muestra.	20
3.4	(a)Excitación de un átomo y (b) sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz [3].	22
3.5	Interacción de la radiación electromagnética sobre la muestra.	23
3.6	(a) Transición directa y (b) transición indirecta.	25
3.7	Partes de un perfilómetro Veeco modelo Dektak 150.	26
3.8	Diagrama del aparato para determinar la resistividad por el método de 2 puntas [4].	29

3.9	Dependencia de la conductividad eléctrica respecto de la temperatura para el silicio intrínseco (línea punteada) y para el silicio impurificado con fósforo. Se obtiene $E_g \approx 1.12eV$ y $E_i \approx 0.09eV$ [5].	30
4.1	Arreglo experimental usado para la preparación de la solución precursora.	35
4.2	Equipo usado para medir la resistividad de las películas: (a) electrómetro programable Keithley 617 y espectrómetro transitorio de nivel profundo Bio-Rad modelo DL4600; (b) base de la cámara de vacío.	40
5.1	Patrones de difracción de rayos X de películas de (a) ZnO; y GZO con concentraciones de Ga^{3+} (b) 2 % at. y (c) 4 % at. a diferentes T_{tt}	43
5.2	Tamaño de grano (TG) como función de la T_{tt}	46
5.3	Espectros de transmitancia de películas (a) ZnO; y GZO con concentraciones de Ga^{3+} (b) 2 % at. y (c) 4 % at. a T_{tt} de 400, 450 y 500 °C.	47
5.4	Variación del ancho de banda prohibido (E_g) de películas delgadas de GZO a diferentes concentraciones como función de la T_{tt}	48
5.5	Ilustración de bandas de energía de niveles permitidos como función del espacio entre átomos [6].	49
5.6	Patrones de difracción de rayos X de películas de ZnO y GZO con concentraciones de Ga^{3+} de 1 a 4 % at. sometidas a una T_{tt} de 500 °C.	50
5.7	Tamaño de grano (TG) como función de la concentración del impurificante Ga^{3+}	51
5.8	Micrografías de AFM de películas de (a) ZnO; y GZO con concentraciones de Ga^{3+} (b) 1 % at. (c) 2 % at. y (d) 4 % at. que muestran el tamaño de grano. Éste disminuye al incrementar la concentración de Ga^{3+}	52
5.9	Variación de la rugosidad de las películas delgadas de GZO como función de la concentración del impurificante.	53
5.10	Espectros de transmitancia de películas de ZnO y GZO con concentraciones de Ga^{3+} de 1 a 4 % at. sometidas a una T_{tt} de 500 °C.	55
5.11	Variación del ancho de banda prohibido (E_g) de películas delgadas de GZO como función de la concentración del impurificante.	56
5.12	Variación de la resistividad en función de la temperatura para las películas delgadas de (a) ZnO; y GZO con concentraciones de Ga^{3+} (b) 1 % at. (c) 2 % at. y (d) 4 % at.	57

5.13	Variación de la resistividad de películas delgadas de GZO como función de la concentración de impurificante.	58
5.14	Gráfica de $\ln \sigma$ vs $1/kT$ para las películas delgadas de (a) ZnO; y GZO con concentraciones de (b) 1 % at. (c) 2 % at. y (d) 4 % at. El ajuste lineal observado ha sido dibujado para mostrar la conducción vía activación térmica.	59
5.15	Gráfica de $\ln \sigma T^{1/2}$ vs $T^{-1/4}$ para la muestra de 2 % at. El ajuste lineal ha sido dibujado para mostrar la conducción vía salto de rango variable.	60

INTRODUCCIÓN

Los óxidos conductores transparentes (por sus siglas en inglés, TCO) son semiconductores que se caracterizan por tener altos valores de transmisión óptica ($\sim 80\%$) en el intervalo visible y bajas resistividades ($< 10^{-3}\Omega\text{cm}$) [7]. Gracias a estas propiedades son de relevante importancia en la industria opto-electrónica siendo aplicados como electrodos transparentes en dispositivos tales como pantallas de cristal líquido, ventanas electro-crómicas y celdas solares. Algunos de los óxidos metálicos preparados en forma de película delgada que son o pueden ser utilizados como TCO son: óxido de cadmio (CdO), óxido de estaño (SnO_2), ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) y AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) [8,9].

El óxido de indio dopado con estaño (ITO) es el TCO comúnmente utilizado debido a su alta transmitancia en el visible $> 80\%$ y su baja resistividad del orden de $10^{-4}\Omega\text{cm}$ [10]. Sin embargo, presenta algunas desventajas, debido a la rareza del indio en la tierra su precio se ha elevado en los últimos años y se han ido disminuyendo las reservas lo que en un futuro puede ocasionar la escasez de este elemento. Otro TCO que ha llamado fuertemente la atención es el CdO que es un semiconductor degenerado porque los estados en el fondo de la banda de conducción se encuentran ocupados, por tanto presenta altos valores de conductividad sin necesidad de ser impurificado [11]. Desafortunadamente, debido a la toxicidad del Cd la Unión Europea a través de la directiva de restricción de sustancias peligrosas lo catalogó entre los 6 elementos restringidos para su uso en dispositivos eléctricos y optoelectrónicos [12]. Por tal motivo es necesario buscar materiales alternativos que permitan la fabricación de TCOs con bajos niveles de toxicidad y que disminuyan los costos de producción.

Una alternativa viable, que puede ser empleado como sustituto del ITO, es el ZnO impurificado, ya que presenta una alta conductividad eléctrica, altos valores de transmitancia en la región visible del espectro electromagnético [13, 14], un bajo costo, amplia disponibilidad y no toxicidad.

El óxido de zinc (ZnO) intrínseco es un semiconductor que posee un ancho de banda prohibida de transición directa de 3.37 eV a temperatura ambiente, una transmisión óptica alrededor del 80% en el visible y una estructura hexagonal (Wurtzita) [2]. Las muestras de ZnO sin impurificar presentan una conductividad tipo “n” con valores de resistividad altos ($10^8 \Omega\text{cm}$). Con el fin de mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas se ha impurificado al ZnO con elementos del grupo IIIA tales como: Al, In y Ga y del grupo IVA como el Sn [2]. Trabajos previos reportan que los elementos de este grupo se incorporan de manera sustitucional en la estructura del ZnO, reemplazando a los iones de Zn^{2+} [15, 16]. Dentro de los elementos del grupo IIIA se encuentra el Ga^{3+} cuyo radio iónico es de 0.62 \AA [17], el cual tiene un valor más cercano al radio iónico del Zn de 0.74 \AA [17], comparado con los radios iónicos del Al (0.54 \AA) y B (0.2 \AA) [17]. De tal manera, que la incorporación del Ga^{3+} en la matriz de ZnO provocaría una disminución de la distorsión de la estructura. Otro factor a tomar en cuenta es que el Ga^{3+} es menos reactivo con el oxígeno [15], comparado con el Al, lo que resultaría en una mayor estabilidad a la oxidación de las películas de ZnO dopadas con Ga (GZO).

Diferentes tipos de técnicas de crecimiento han sido reportadas para elaborar películas delgadas de GZO, tales como: deposición por vapor químico (CVD) [18], erosión catódica [19] y deposición por láser pulsado (PLD) [13]. Sin embargo, estas técnicas necesitan altos vacíos, haciendo que la producción de estos materiales eleve sus costos. De tal manera que se buscan alternativas más sencillas y económicas que permitan obtener muestras con propiedades similares a las conseguidas con técnicas de crecimiento más complejas, es decir sin sacrificar la calidad cristalina y las propiedades ópticas y eléctricas. La técnica de sol-gel resulta ser una opción viable para la elaboración de películas delgadas de ZnO, ya que reduce los costos de fabricación y permite obtener materiales con buenas propiedades físicas [20–22].

Por lo anteriormente mencionado, se trabajó en la elaboración de películas delgadas de ZnO:Ga³⁺ por la técnica de sol-gel usando el método de inmersión-remoción. El objetivo principal es estudiar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de GZO. La originalidad de este trabajo radica en que el precursor utilizado para impurificar es acetilacetato de galio. A fin de analizar el efecto producido por la incorporación de Ga³⁺, se crecieron películas de ZnO y de GZO con concentraciones de Ga³⁺ de 1, 2, 3 y 4 % at. Además se probaron tratamientos térmicos de 400, 450 y 500°C por 1 h en atmósfera abierta. Todo con el propósito de determinar los parámetros óptimos de crecimiento que permitan obtener un material con alta transmitancia y baja resistividad para su posible aplicación como electrodo transparente y sustituto del ITO.

Para lograr el objetivo de este trabajo, los capítulos de la tesis se distribuyeron de la siguiente manera:

En el capítulo uno se describe la técnica de crecimiento sol-gel y las etapas del proceso químico que sigue. Además, se expone el método de inmersión-remoción que se utilizó para recubrir las películas.

Los capítulos dos y tres están destinados para exponer los conceptos y teoría necesarios que nos permitan analizar y comprender los resultados que se obtendrán de las técnicas de caracterización sobre la estructura cristalina, propiedades ópticas y conductividad eléctrica.

En el capítulo cuatro se describen los detalles del proceso experimental que se siguió para obtener las películas de GZO así como las especificaciones de las técnicas de caracterización utilizadas a las que fueron sometidas las muestras. Finalmente, en el capítulo cinco se presentan los resultados y se realiza el análisis que existe entre estos y la concentración del impurificante Ga³⁺ así como de la temperatura del tratamiento térmico, discutiendo si mejoran o no las propiedades físicas de la películas.

CAPÍTULO 1

TÉCNICA DE CRECIMIENTO SOL - GEL

El proceso de sol -gel ha avanzado en el campo de los nuevos materiales ya que permite la preparación de vidrios y otros óxidos inorgánicos a temperatura ambiente. Ésta técnica de crecimiento es un proceso químico húmedo realizado a bajas temperaturas que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos, estos últimos se obtienen después de un tratamiento térmico. En el método de sol - gel se puede controlar la composición química, estructura cristalina y morfología superficial de las películas ajustando los parámetros del procesamiento tales como: relación molar entre los reactivos; cantidad y naturaleza de los precursores, disolventes, catalizadores, aditivos e impurificantes.

El proceso de sol – gel sigue la ruta química mostrada en la figura 1.1. El proceso parte de una solución inicial, compuesta por un alcóxido metálico, agua y disolvente, a la que se le agrega un catalizador que puede ser tanto ácido como básico [23]. Entonces se desencadenan las reacciones de hidrólisis y condensación a fin de sintetizar una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido llamado sol. Conforme la reacción continúa aumenta la viscosidad de la solución hasta la formación del gel, el cual está constituido de dos partes: una sólida correspondiente a las partículas de óxido y una líquida que es el disolvente inicial del sol. Después se inicia un periodo de envejecimiento (secado) en condiciones normales de presión y temperatura en el cual se

lleva a cabo la eliminación del disolvente y del agua residual, por tanto el gel se encogerá teniendo como resultado un xerogel. Al término del tiempo de envejecimiento por lo general aún se tienen disolventes y agua. Para solucionar esta situación, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito [1].

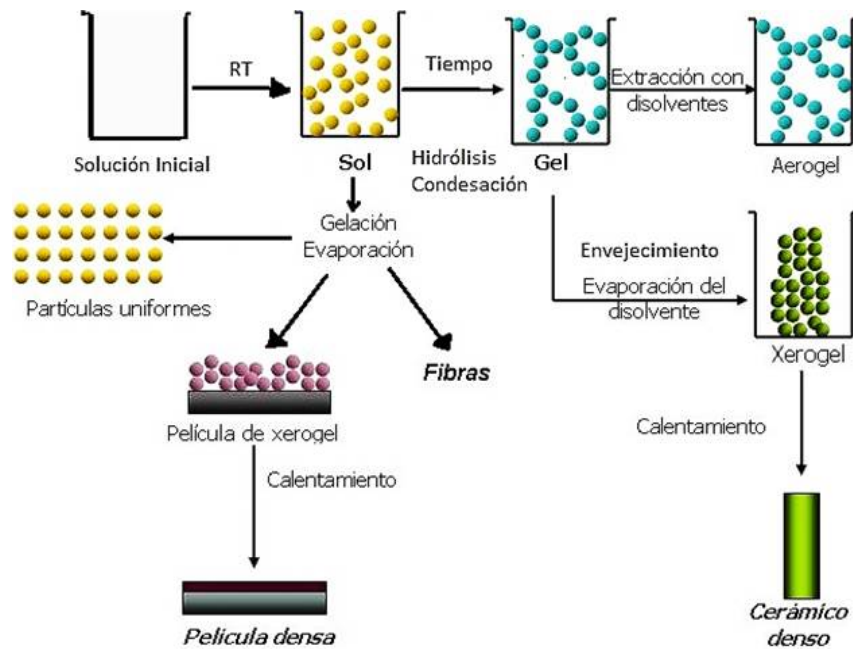
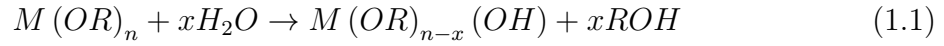


Figura 1.1. Ruta química seguida por la técnica de sol – gel [1].

1.1 Etapas del proceso sol - gel

1.1.1 Hidrólisis

La hidrólisis ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en alcohol o en algún otro solvente apropiado. Éste disolvente permite la miscibilidad (formación de una fase homogénea) entre el alcóxido y el agua dando lugar a la formación de grupos alcoxi (-M-OR) y grupos hidroxilo (-M-OH). A continuación se presenta la reacción química [1]:

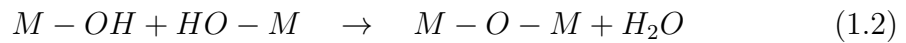


donde M es el catión metálico y R el radical alquilo.

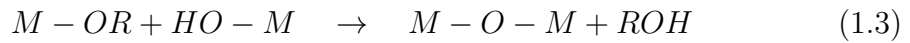
1.1.2 Condensación

Este proceso da lugar a la formación de enlaces tipo M-O-M. La condensación que conduce inicialmente a la formación del sol y después a la del gel puede ser entre dos grupos hidróxido con la formación de agua o entre un grupo hidróxido y un grupo alcóxido sin hidrolizar con la formación de un alcohol [1].

- Condensación con obtención de agua:



- Condensación con obtención de alcohol:



donde M es el catión metálico y R el radical alquilo.

Sol

El sol es una dispersión o suspensión de partículas coloidales discretas que tienen un tamaño aproximado de entre 1 y 1000 nm en una fase líquida. Éstas partículas van aumentando de tamaño en función del tiempo hasta la formación del gel [23].

Gel

El gel se considera como una dispersión en la cual las interacciones atractivas entre los elementos que componen la fase dispersa son lo suficientemente fuertes para que la totalidad del sistema se transforme en una estructura rígida, formando un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa [23].

1.1.3 Secado

El proceso de secado consiste en la evaporación del agua y los solventes del sistema. Este proceso da lugar a dos tipos de materiales el xerogel y el aerogel dependiendo de las condiciones de evaporación. El primero se forma debido a una evaporación a condiciones normales de presión y temperatura, es una red rígida de cadenas poliméricas de una longitud media mayor que un micrómetro y que están interconectadas a través de poros de dimensiones sub-micrométricas. Por el contrario, el segundo se forma al eliminar los disolventes residuales en condiciones supercríticas de presión y temperatura, su rasgo más característico es que es extremadamente poroso [24].

1.2 Técnica de recubrimiento de inmersión-remoción (Dip - Coating)

Para la preparación de partículas, películas delgadas o fibras se utiliza la primera etapa del proceso sol - gel, es decir el sol. El sustrato se sumerge en ésta solución y entonces, después de la evaporación de los disolventes, se genera un recubrimiento de xerogel. Posteriormente se somete a un tratamiento térmico para obtener una película con estructura cristalina [24].

La técnica de recubrimiento que se usará es de inmersión-remoción (Dip-Coating). El proceso está dividido en 3 etapas diferentes según la figura 1.2: Inmersión, Extracción-Deposición y Drenaje-Evaporación [25]. La inmersión es la entrada del sustrato en el sol. La segunda, la extracción mecánica, es la etapa crucial del proceso ya que de ésta dependerá la calidad del recubrimiento. El sustrato es retirado normalmente en dirección vertical del baño líquido a una velocidad U_0 . Este movimiento arrastra el líquido creando dos capas del fluido divididas por la superficie del baño líquido: la primera se adhiere al sustrato y la segunda es la porción del sol que regresa a la solución. Por último, en la tercera etapa mientras el solvente es drenado y evaporado, la película del fluido termina bien definida en una línea de secado. Una razón de evaporación no constante en la vecindad de la línea de secado resulta en un perfil de espesor

parabólico [26].

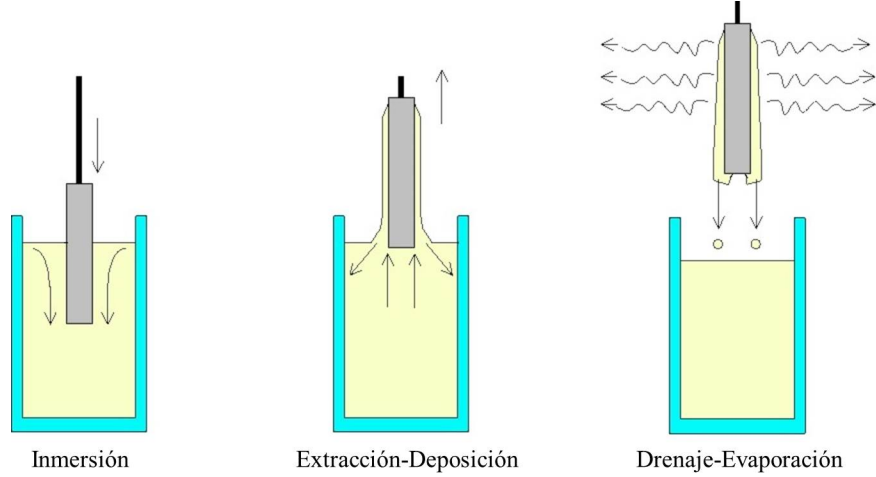


Figura 1.2. Método de recubrimiento por inmersión.

$$h \propto x^{1/2} \quad (1.4)$$

Donde h es el espesor de la película como función de la posición x perteneciente a la línea de secado. Frecuentemente en la deposición de películas delgadas por sol – gel la velocidad del sustrato U_0 y viscosidad η son bajas por lo cual el espesor de la película está dado por la razón de arrastre viscoso y la tensión superficial líquido – vapor γ_{LV} de acuerdo a la relación derivada por Landau y Levich [26]:

$$h = \frac{0.94 (\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} g \rho^{1/2}} \quad (1.5)$$

Donde g es la gravedad y ρ la densidad de la solución.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 Estructura cristalina

Un cristal ideal es la formación repetitiva e indefinida de unidades estructurales idénticas. Estas unidades estructurales, llamadas *base*, pueden ser uno o más átomos, iones o moléculas. La base está asociada a un arreglo de puntos en el espacio, a los cuales en conjunto se les denomina *red*. Una red tridimensional se define por tres vectores de traslación fundamentales \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 tales que el arreglo atómico se ve igual cuando se observa desde punto \vec{r} y desde el punto \vec{r}^i [27]:

$$\vec{r}^i = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

donde u_1 , u_2 y u_3 son enteros arbitrarios. El conjunto de puntos \vec{r}^i definidos por (2.1) para cualesquiera u_1 , u_2 y u_3 definen una red [27]. Entonces una estructura cristalina es la unión de la red y la base (figura 2.1(a)). Con la finalidad de describir la estructura cristalina conviene dividirla en pequeños bloques que construirán el cristal, a estos bloques se les denomina *celdas unitarias*. Una celda unitaria es la porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal, es decir las posiciones de los átomos en la estructura pueden representarse desplazando distancias discretas la celda unitaria a lo largo de sus ejes [28]. Las celdas unitarias de la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas. Es preferibles que los vértices del paralelepípedo coincidan con los

centros de los átomos. La celda unitaria es descrita por tres vectores que definen las tres direcciones (x, y, z) independientes del sistema de coordenadas de la celda, cuyo origen coincide con un vértice de ésta. Los ejes x, y y z coinciden con las aristas del paralelepípedo que salen de este vértice. Por tanto, la geometría de la celda unitaria se define en función de seis parámetros de red a, b y c , los módulos de los vectores, y los ángulos interaxiales α, β y γ [28], como se observa en la figura 2.1(b).

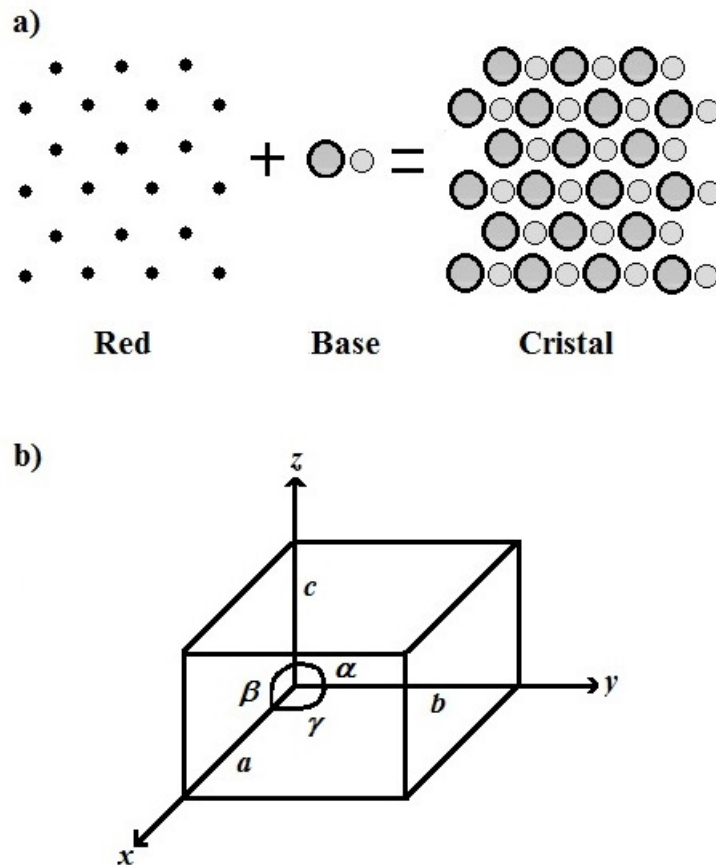


Figura 2.1. (a) Formación de una estructura cristalina y (b) celda unitaria.

Se pueden construir celdas unitarias de diferentes tipos asignando valores específicos a los módulos y ángulos de los vectores dando lugar a 7 sistemas cristalinos (figura 2.2). A.J. Bravais mostró que 14 celdas unitarias estándar describen todas las estructuras cristalinas minerales conocidas [27]. Estas redes de Bravais se muestran en la figura 2.2. Existen 4 tipos básicos de celdas unitarias: simple, centrada en el cuerpo, centrada en

las caras y centrada en la base.

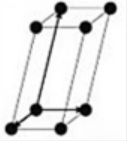
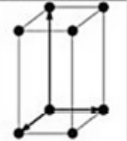
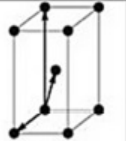
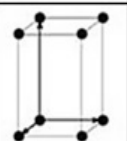
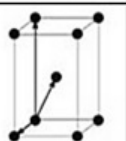
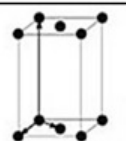

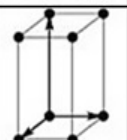
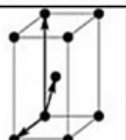
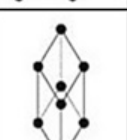
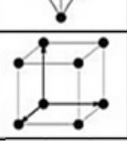
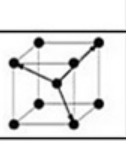
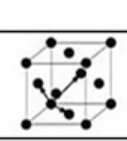
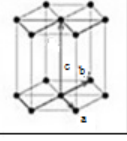
Redes de Bravais	Parámetros	Simple	Centrada en el cuerpo	Centrada en la base	Centrada en las caras
Triclínica	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Monoclínica	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ortorrónica	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$				
Cúbica	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				

Figura 2.2. Tipos de redes de Bravais.

2.2 La red recíproca

Toda estructura cristalina tiene dos redes asociadas, la red del cristal y la red recíproca. Una imagen microscópica de suficiente resolución nos muestra un mapa de la estructura del cristal en el espacio real y un patrón de difracción de rayos X un

mapa de la red recíproca del cristal [29].

Si \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 son los vectores primitivos de traslación de la red del cristal, los vectores primitivos de traslación de la red recíproca, \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 , son definidos por el producto dado por [27]:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.2)$$

donde $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ y $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$. Por tanto \vec{b}_1 es perpendicular al plano determinado por \vec{a}_2 y \vec{a}_3 , esto puede ser expresado como:

$$\vec{b}_1 = A(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.3)$$

Ademas, de 2.2:

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = A(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_1 = 2\pi. \quad (2.4)$$

Resolviendo para A y sustituyendo en 2.3, se tiene:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (2.5)$$

De manera similar se puede mostrar que

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad y \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (2.6)$$

Por tanto, las ecuaciones 2.5 y 2.6 son la forma en la que podemos construir los vectores primitivos de traslación de la red recíproca a partir de los vectores primitivos de traslación de la red el cristal. Los puntos de la red recíproca pueden ser mapeados por el vector de la red recíproca, el cual esta dado por [27]:

$$\vec{G} = \nu_1 \vec{b}_1 + \nu_2 \vec{b}_2 + \nu_3 \vec{b}_3 \quad (2.7)$$

Donde ν_1 , ν_2 y ν_3 son enteros.

2.3 Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica en los materiales, depende del número de electrones disponibles para participar en el proceso de conducción, y esta cantidad se encuentra relacionada con la estructura de sus bandas de energía y la manera en la cual, estas bandas pueden ser ocupadas por electrones [28].

De acuerdo a la teoría cuántica, los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados [30]. Sin embargo, si se toma en cuenta un material sólido que se encuentra formado por una gran cantidad de átomos (un cristal) la situación cambia. Por ejemplo, si se considera que los átomos de un material se aproximan, entonces sus funciones de onda comienzan a traslaparse ocasionando que cada nivel se divida en N niveles con diferentes energías [31]. En la figura 2.3 se muestra un esquema de la estructura de bandas de materiales conductores, semiconductores y aislantes. En general la banda de valencia (región sombreada) se encuentra completamente llena de portadores de carga, mientras que la banda de conducción está completamente vacía.

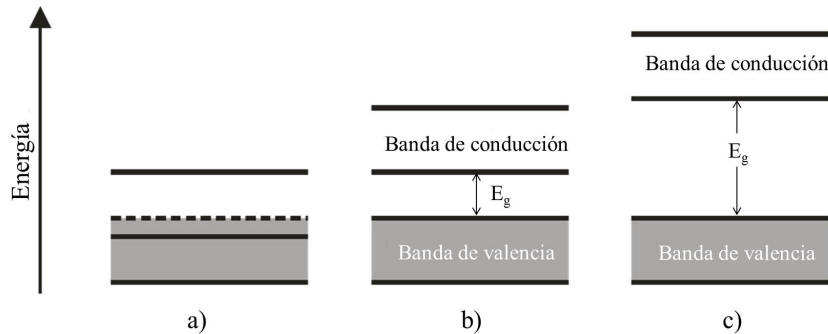


Figura 2.3. Estructuras de bandas para un sólido (a) conductor, (b) semiconductor y (c) aislante.

En los incisos (b) y (c) las bandas se encuentran separadas por una banda de energía prohibida E_g . En estos casos, si los electrones que se encuentran en la banda de valencia son excitados con una energía aproximadamente igual a la E_g pueden pasar a la banda de conducción y generar una corriente. Durante este proceso, el electrón deja un

hueco en la banda de valencia, el cual se puede comportar como un portador de carga positivo, con la misma carga en magnitud que la del electrón. Si los huecos y electrones se crean exclusivamente mediante excitación térmica, se denominan *portadores de carga intrínsecos* y la conductividad originada por estos portadores se llama *conductividad intrínseca*, dando lugar a los semiconductores intrínsecos [27].

La conductividad σ en un semiconductor puede expresarse de la siguiente manera [28]:

$$\sigma = n_e \mu_e |e| + n_h \mu_h |e| \quad (2.8)$$

Donde μ_e y μ_h son la movilidad de electrones y huecos, respectivamente; n_e y n_h corresponden al número de electrones y huecos por unidad de volumen; y $|e|$ es el valor absoluto de la carga eléctrica del electrón. Para el caso de un semiconductor intrínseco se considera $n_e = n_h$ debido a que por cada electrón promovido a la banda de conducción en la banda de valencia se crea un hueco [28].

En los semiconductores, sus propiedades eléctricas son extremadamente sensitivas a la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas, por lo que al impurificar a un semiconductor podemos controlar estas propiedades. Cuando las propiedades del material son controladas por la cantidad de impurezas incorporadas, se dice que se tiene un *semiconductor extrínseco* [27]. Existen dos tipos de semiconductores, tipo n y tipo p , en la figura 2.4 se ilustra la diferencia entre ambos. Un semiconductor tipo n presenta impurezas (átomos) que se denominan donadores debido a que tienen un electrón de valencia más que genera un nivel de energía dentro de la banda de energía prohibida, por tanto con menor energía este portador sube a la banda de conducción sin generar un hueco [31]. En la parte superior de la figura 2.4(a) se ilustra, usando como ejemplo el Si, que al incorporar como impureza un átomo de valencia 5 (átomo de P) solamente cuatro de los cinco electrones de valencia de esta impureza participan en el enlace covalente. Entonces, el electrón extra es fácilmente desligado del átomo de impureza y se convierte en un electrón libre. Por otra parte, un semiconductor tipo p es un material impurificado con átomos que tienen un electrón de valencia menos (aceptor), creando

un estado en el ancho de banda prohibido donde el electrón sube dejando un hueco sin dar lugar a un electrón en la banda de conducción [31]. En la figura 2.4(b) se ilustra en la parte superior que al incorporar al Si una impureza trivalentes, como el B, uno de los enlaces covalentes no se lleva a cabo. Lo que puede verse como un hueco, el cual puede ser sustituido por un electrón desde un átomo vecino dando lugar a un proceso de conducción por un hueco móvil. Retomando la ecuación 2.8, considerando que la mayor concentración de portadores de carga es de electrones para un semiconductor tipo n y de huecos para un tipo p la conductividad queda:

$$\sigma = n_e \mu_e |e| \quad \text{tipo } n \quad \sigma = n_h \mu_h |e| \quad \text{tipo } p \quad (2.9)$$

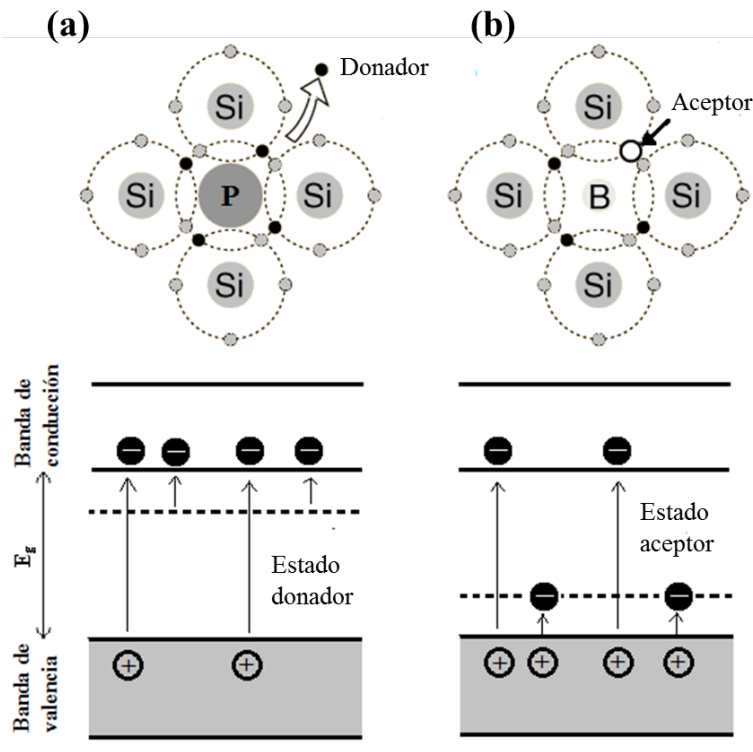


Figura 2.4. Semiconductores (a) tipo n y (b) tipo p .

Al proceso al que se someten semiconductores para ser extrínsecos se le denomina dopado [27]. Este tipo de materiales se crean con la finalidad de mejorar sus propiedades eléctricas a temperatura ambiente para ser utilizados en dispositivos electrónicos.

2.4 Propiedades del ZnO

El ZnO es uno de los compuestos semiconductores de la familia II-VI que debido a sus propiedades presenta gran potencial para aplicaciones tecnológicas en diferentes dispositivos como son: celdas solares, piezoeléctricos, sensores químicos, resonadores acústicos, etc. [2]. Este compuesto puede crecer en tres diferentes estructuras: las cúbicas zinc-blenda y rock salt y la hexagonal Wurtzita. En forma de película delgada y a temperatura ambiente, la fase estable es la hexagonal [32]. La estructura zinc-blenda puede ser obtenida creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura rock salt puede obtenerse a presiones relativamente altas.

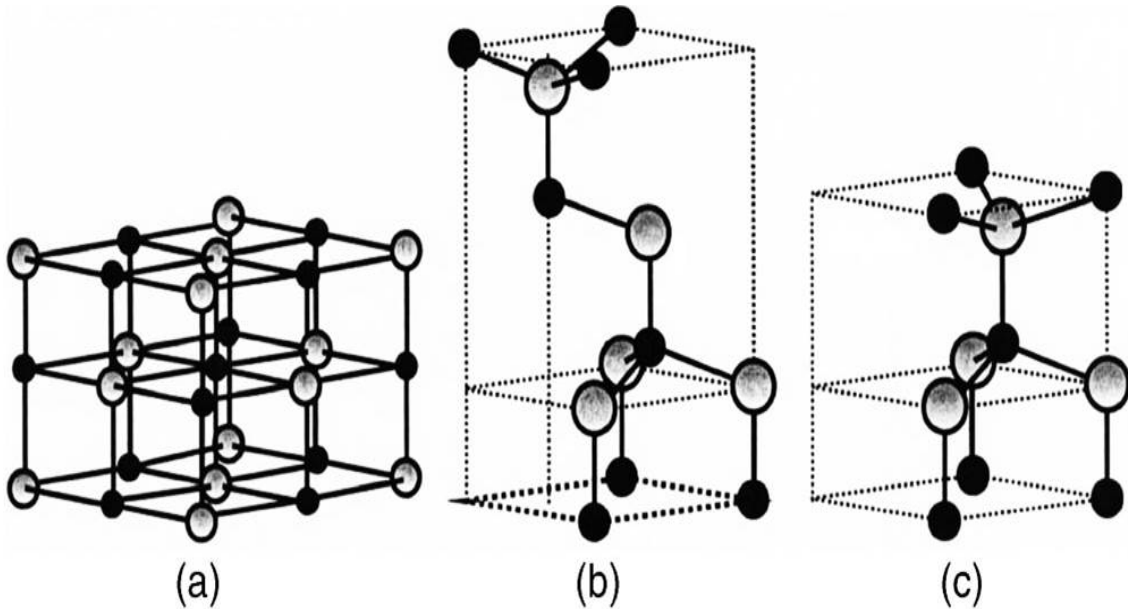


Figura 2.5. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) rocasalt cúbica, (b) zinc blenda cúbica y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y en negras representan átomos de O y Zn, respectivamente [2].

La estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red, la longitud de un lado de la base hexagonal a y c la altura del prisma hexagonal, con una razón $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ para una estructura wurtzita ideal [2] (figura 2.6). Pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 en la notación de Schoenflies y $P6_3mc$ en la notación de Hermann-Mauguin [32].

Este material posee un ancho de banda prohibida de transición directa de 3.37eV a temperatura ambiente y una trasmisión óptica alrededor del 80% en el intervalo del espectro visible [21]. Las muestras de ZnO sin impurificar presentan una conductividad tipo “n” con valores de resistividad altos ($\rho \sim 10^8 \Omega cm$) provocados por defectos intrínsecos de vacancias de oxígeno e intersticios de Zn [2].

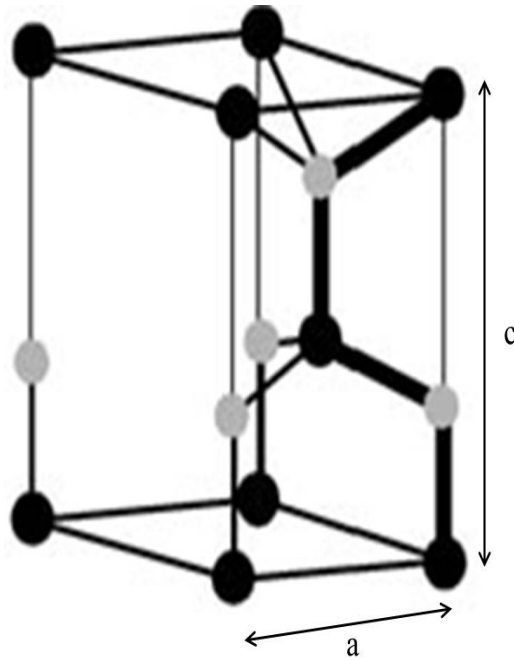


Figura 2.6. Estructura hexagonal wurtzita. Las esferas sombreadas en gris y en negras representan átomos de O y Zn, respectivamente [2].

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se describen las diferentes técnicas de caracterización a las que fueron sometidas las películas de ZnO y GZO para analizar su propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas.

3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La mayor parte del actual conocimiento que se tienen acerca de las estructuras cristalinas de los materiales se ha obtenido a partir de las investigaciones realizadas mediante la técnica de difracción de rayos X. La difracción ocurre cuando una onda electromagnética encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que son capaces de dispersar la onda y que a su vez están separados por distancias del mismo orden en magnitud a la longitud de onda [28]. A continuación se describen las condiciones para que se presente la difracción.

3.1.1 Ley de Bragg

La difracción se produce por la interferencia constructiva de ondas dispersadas, es decir si las ondas dispersadas por los obstáculos están en fase o con diferencia de fase $2\pi n$ radianes (n un número entero) tiene lugar un reforzamiento mutuo de las ondas [33].

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tienen elevada energía y corta longitud de onda aproximadamente igual a la distancia interplanar de sólidos cristalinos [28]. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos pertenecientes a los planos cristalinos. N. L. Bragg supone que estos planos cristalinos (hkl) actúan como espejos reflejando el haz de rayos X incidente [29]. En la figura 3.1 se muestra una descripción esquemática de la ley de Bragg. En ésta, se indica el haz incidente reflejado y los planos paralelos de átomos con índices de Miller (hkl) separados por una distancia d_{hkl} . Se supone que un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X de longitud de onda λ incide en estos planos con un ángulo θ y es dispersado por los átomos A y B. Para que ocurra interferencia constructiva del haz, la diferencia de camino óptico recorrida por el rayo 2 tiene que ser igual a un número entero n de longitud de onda [33]:

$$n\lambda = \overline{CB} + \overline{BD}$$

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

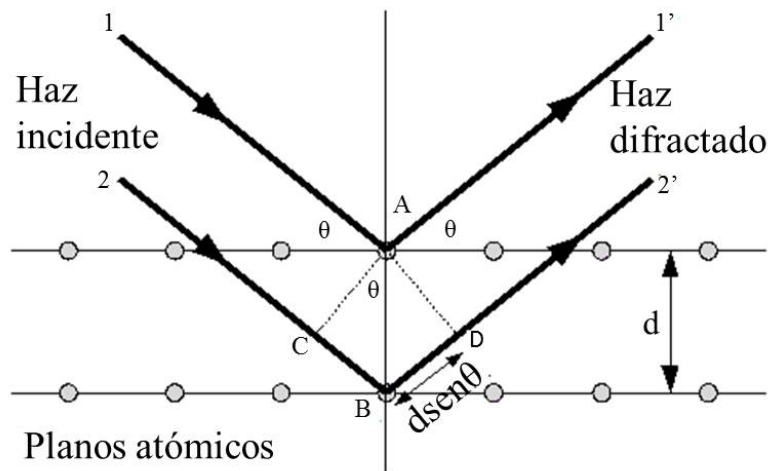


Figura 3.1. Ley de Bragg.

Esta ecuación (3.1) es conocida como la ley de Bragg, donde n es un número entero que corresponde al orden de difracción. Dado que $\sin\theta$ nunca será mayor a uno, la condición 3.1 únicamente puede establecerse para longitudes de onda $\lambda < 2d$ [27].

3.1.2 Condiciones para la difracción

El conjunto de vectores \vec{G} de la red recíproca determina las posibles reflexiones de Rayos X. Consideremos una muestra cristalina de volumen dV sobre la cual incide una onda que es dispersada por esta muestra, con vectores de onda incidente y dispersado, \vec{K} y \vec{K}^i , respectivamente. La amplitud de la onda dispersada por elementos de volumen es proporcional a la integral, conocida como amplitud de dispersión [27]:

$$F = \sum_G \int n_G e^{i(\vec{G} - \Delta\vec{K}) \cdot \vec{r}} dV_{RG} \quad \Delta\vec{K} = \vec{K}^i - \vec{K} \quad (3.2)$$

donde n_G es la amplitud de dispersión de rayos X y la función exponencial es el factor de fase. La difracción se origina cuando la amplitud de dispersión alcanza un valor máximo, esto se da al hacer cero el argumento de la función exponencial, es decir $\Delta\vec{K}$ es igual al vector de la red recíproca [27].

$$\vec{K}^i - \vec{K} = \vec{G}$$

$$\vec{K}^i - \vec{G} = \vec{K}$$

Elevando al cuadrado los dos términos de la ecuación se tiene:

$$(\vec{K}^i - \vec{G}) \cdot (\vec{K}^i - \vec{G}) = |\vec{K}|^2$$

$$|\vec{K}^i|^2 - (\vec{G} \cdot \vec{K}^i) - (\vec{K}^i \cdot \vec{G}) + |\vec{G}|^2 = |\vec{K}|^2$$

Suponiendo una dispersión elástica, es decir la energía del foton se conserva, las frecuencias de la onda inicial y dispersada resultan ser iguales, por tanto $|\vec{K}|^2 = |\vec{K}^i|^2$ [27]. Entonces:

$$2(\vec{K} \cdot \vec{G}) = |\vec{G}|^2 \quad (3.3)$$

La ecuación 3.3 es otra forma de escribir la condición para la difracción.

3.1.3 Técnica de difracción

Una de las técnicas de difracción utilizada es la que consiste en exponer la película delgada a una radiación monocromática de rayos X. Para poder llevar a cabo esto se hace uso de un aparato llamado difractómetro, que determina los ángulos en los que ocurre difracción en las muestras. La configuración geométrica que se utilizó es la de Haz Paralelo, usando un espejo Göbel (espejo parabólico) se consigue que los rayos sean paralelos al momento de incidir en la muestra. Los rayos paralelos inciden sobre la muestra y se obtiene un haz difractado también paralelo, a pesar de las inhomogeneidades que pueda presentar la muestra. Esta configuración permite fijar el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la película. En la figura 3.2 se puede observar un esquema de esta configuración. La muestra (película delgada) se coloca sobre el portamuestras fijo. En el punto A se genera un haz monocromático de rayos X, que se refleja en un espejo Göbel para después incidir en la muestra. El punto B representa el detector de centello girando en torno al eje O y moviéndose a una velocidad angular constante, registra las intensidades de los rayos X difractados. La posición angular, en función de 2θ , se determina mediante un goniómetro vertical [29].

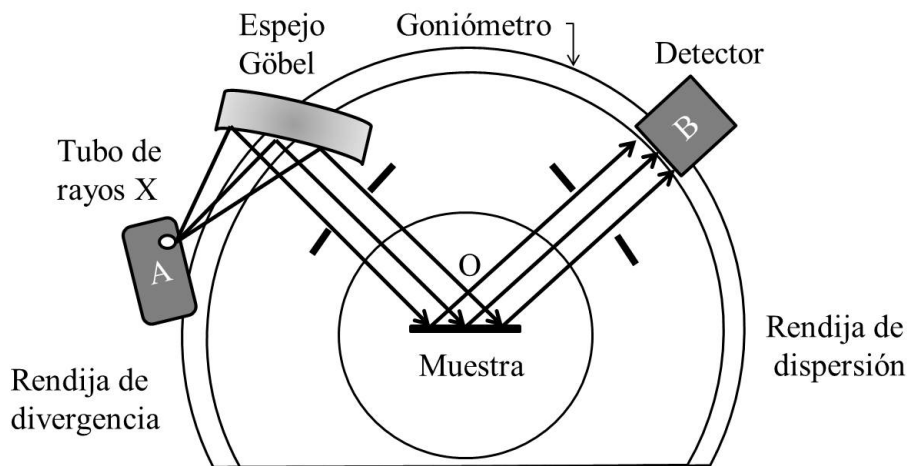


Figura 3.2. Esquema de un difractómetro de rayos X con configuración geométrica de Haz Paralelo. A = fuente de rayos X y B = detector.

3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que pertenece al grupo de microscopías de barrido por sonda (SPM) [34]. Las cuales se distinguen porque una sonda puntiaguda barre la superficie de la muestra por medio de transductores piezoeléctricos, a la par señales derivadas de la interacción entre la sonda y la muestra son grabadas. Los AFM están constituidos por cinco elementos fundamentales [34]:

1. Una punta muy fina montada sobre un cantilever* blando. Esto para que el equipo sea capaz de grabar los finos detalles de la superficie, y la deflexión del cantilever no ocasione desplazamientos destructivos en los átomos de la superficie. Los cantilever son usualmente hechos de nitrato de silicio o silicio cristalino.
2. Un sistema de detección para la medición de la deflexión del cantilever, basado en una técnica óptica donde un haz láser es centrado y posicionado en el cantilever y luego reflejado a un fotodiodo, como se muestra en la figura 3.3.
3. Un transductor piezoeléctrico para mover la sonda relativa a la muestra.
4. Un sistema de retroalimentación para mantener la deflexión constante reajustando la altura de la sonda.
5. Un sistema de procesamiento de imágenes para convertir los puntos de datos individuales en una imagen.

3.2.1 Principio de funcionamiento

La AFM se basa en medir las diferentes fuerzas que se dan de la interacción entre una punta fina y la superficie de la muestra. La imagen es generada midiendo la fuerza de interacción por medio de la deflexión del cantilever, el cual tiene una constante de elasticidad pequeña ($k < 0.1N/m$), mientras la punta barre la superficie [35]. Al aproximar la punta a la superficie de la muestra existen varios tipos de fuerzas, sin embargo,

*Cantilever es un término inglés utilizado para referirse a cualquier viga, travesaño u otro miembro estructural que se fija en un extremo solamente y sobresale más allá en el espacio.

la señal de la AFM se basa principalmente en las fuerzas repulsivas interatómicas, las cuales son de corto alcance y se deben al potencial de Lennard – Jones [34]. Podemos visualizar esta fuerza repulsiva imaginando que la punta termina en un solo átomo el cual entra en contacto directo con los átomos de la muestra, como se puede observar en la figura 3.3. Este tipo de fuerzas permiten obtener imágenes de alta resolución de la superficie. Además de las fuerzas de corto alcance, también existen fuerzas de largo alcance tales como las fuerzas de van der Waals, las cuales son atractivas. Estas fuerzas influyen de manera negativa en la medición debido a que al ser fuerzas atractivas jalan la punta hacia la superficie del material provocando un incremento en la fuerza repulsiva local lo cual puede provocar deformación de la muestra.

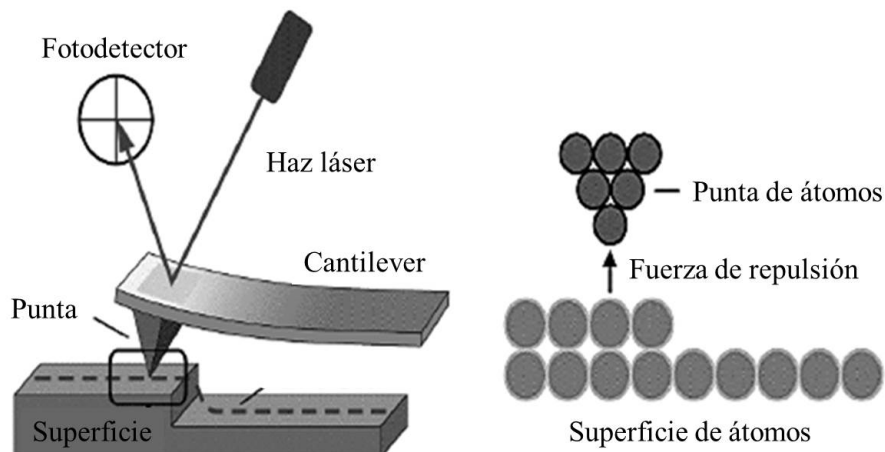


Figura 3.3. Interacción de la punta del cantilever con la superficie de la muestra.

Existen diversos modos de operación de la AFM, dentro de los principales se encuentran: de contacto, de contacto intermitente (tapping) y de no contacto. En el primero, la punta barre la superficie de la muestra aplicando una fuerza constante lo que implica que la deflexión del cantilever también debe mantenerse constante; para lograr esto, la muestra se mueve en dirección vertical siguiendo las características topográficas de su superficie [35]. En el modo de contacto intermitente el cantilever se hace oscilar a su frecuencia de resonancia así la variación de la amplitud de oscilación de ésta, debido a la amortiguación sobre la superficie, es utilizada como señal para generar la información

topográfica. Además, por efecto de la interacción de la punta con los distintos constituyentes de la muestra se produce un cambio de fase de la señal sinusoidal aplicada, el registro de este cambio da lugar a la imagen de fase [35]. Finalmente en el último modo mencionado se hace oscilar al cantilever pero sin que éste llegue a tocar la superficie de la muestra; se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud.

3.3 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis utiliza la radiación electromagnética de las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético (200nm - 800nm). Esta radiación, que se hace incidir sobre la muestra, parcialmente es absorbida generando una transición entre los niveles energéticos de la muestra. Es decir, un átomo o molécula pasa al estado excitado y posteriormente se relaja (figura 3.4(a)) regresando a su estado base, liberando la energía en forma de calor o por medio de una reacción fotoquímica [29]. Finalmente el resto de la radiación inicial es transmitida y también parte de ella es reflejada. El equipo utilizado para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra es el espectrofotómetro, en la figura 3.4(b) se muestra el sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz. Los componentes claves de éste son [3]:

- Una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética.
- Un monocromador que selecciona una banda de ondas de la radiación de la fuente.
- Un chopper que hace que al detector llegue intermitentemente la luz de referencia y la luz que atraviesa la muestra. Gira a una velocidad tal que las medidas de blanco y muestra ocurren varias veces por segundo.
- Un área de muestra y área de referencia.
- Uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación.

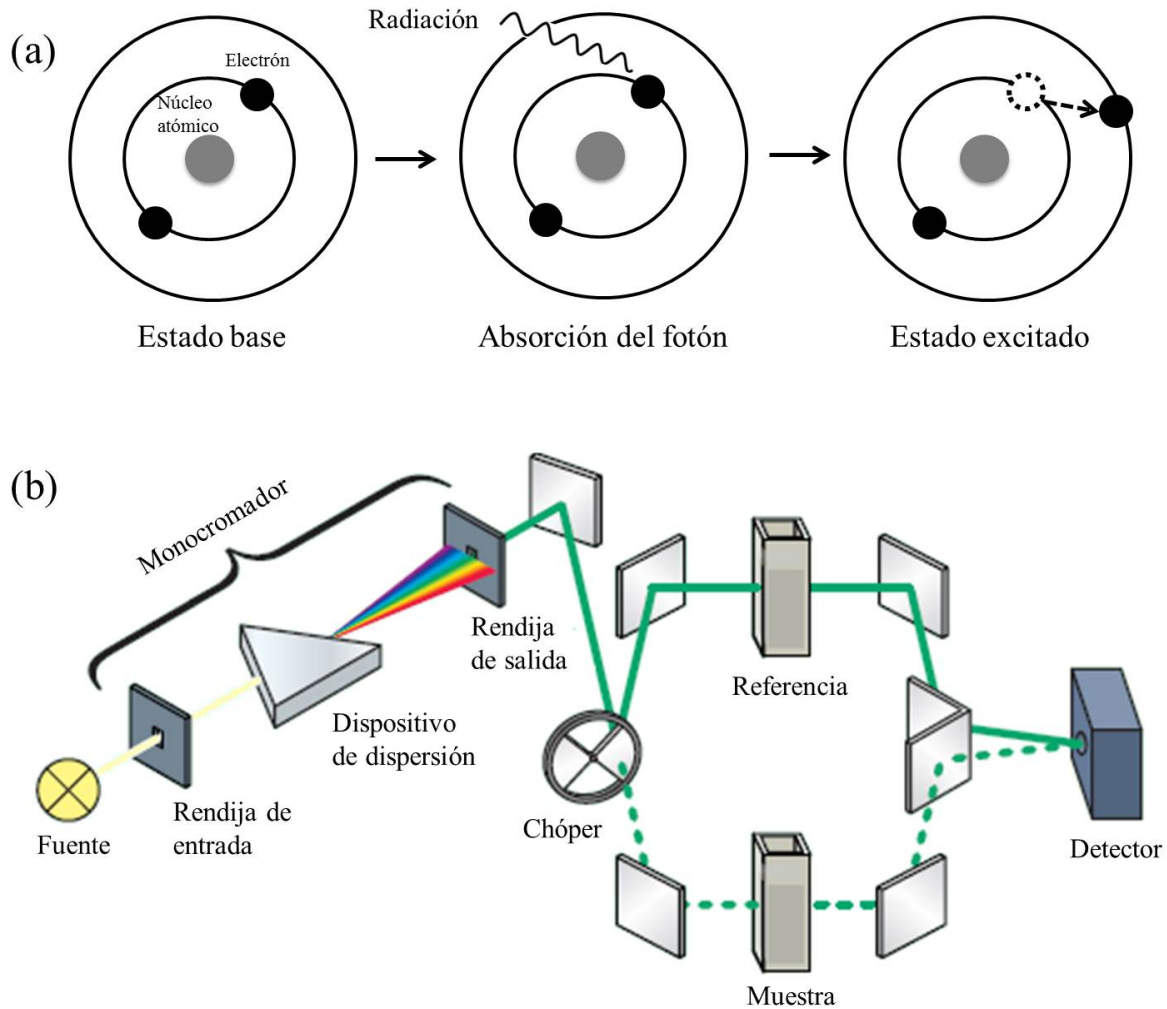


Figura 3.4. (a) Excitación de un átomo y (b) sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz [3].

3.3.1 Transmitancia y Absorbancia

Cuando un haz de radiación monocromático de una determinada longitud de onda atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de radiación absorbida es la diferencia entre la radiación de haz incidente I_0 y la transmitida I (figura 3.5). La cantidad de radiación absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se da como porcentaje, y se define como se indica a continuación [3]:

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 1000 \quad (3.4)$$

La absorbancia se define:

$$A = -\log T \quad (3.5)$$

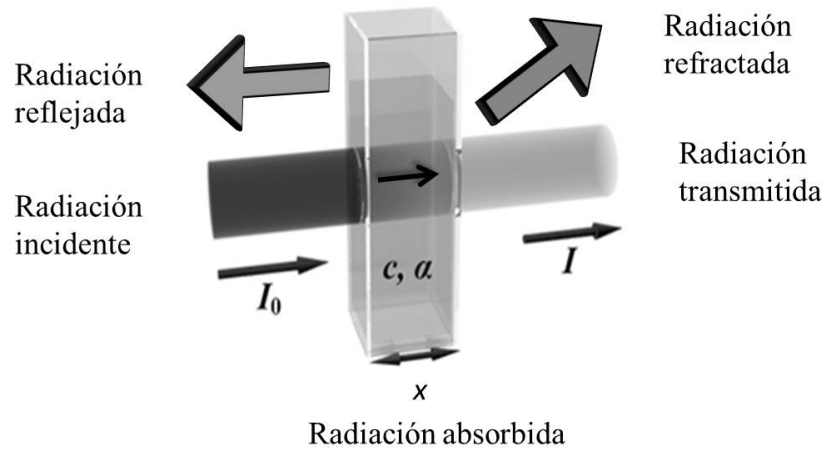


Figura 3.5. Interacción de la radiación electromagnética sobre la muestra.

La radiación transmitida se ve atenuada debido a que parte de la radiación incidente es absorbida, decreciendo con la distancia x recorrida por el haz [3]:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.6)$$

donde α es el coeficiente de absorción, característico del material y varía con la longitud de onda de la radiación incidente. El parámetro x se mide desde la superficie donde incide la radiación hasta el interior del material, es decir, es el espesor de la muestra.

Como se mencionó anteriormente la absorción de radiación por la muestra implica transiciones electrónicas que dependen de la estructura de bandas de energía del material. Así, antes de explicar estas transiciones, se considera que la energía cinética de un electrón está relacionada con su momento por la siguiente expresión [6]:

$$E = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad (3.7)$$

donde m_e^* es la masa efectiva del electrón, es decir, es la masa que el electrón parece tener al moverse dentro de una red cristalina, esta relacionado con la variación de la energía respecto al vector de onda. De la mecánica cuántica (dualidad onda-partícula) se tiene que el momento del electrón viene dado por [30]:

$$p = k\hbar \quad (3.8)$$

donde \hbar es la constante de Planck y k la magnitud del vector de onda. Sustituyendo la ecuación 3.8 en la ecuación 3.7 obtenemos la dependencia parabólica de E sobre k :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (3.9)$$

En la figura 3.6 se muestra la representación de bandas que se establece de la dependencia parabólica que existe entre energía y el momento [6]. Ahora bien, en el caso de los semiconductores existen dos tipos de transiciones: directas e indirectas, que a continuación se describen.

3.3.1.1 Transiciones directas

Ocurren entre dos valles directos, es decir cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se dan para el mismo valor de k (figura 3.6 (a)). Un fotón con la energía apropiada $h\nu$ incide en el cristal provocando que un electrón se excite, conservándose la energía y el momento [6]:

$$h\nu = E_f - |E_i| = E_g \quad \hbar k_f = \hbar k_i + \hbar k_{fot} \quad (3.10)$$

Dado que el momento del fotón k_{fot} es muy pequeño comparado con el momento del electrón, éste se desprecia:

$$k_f = k_i \quad (3.11)$$

Por tanto estas transiciones son saltos verticales y se manifiestan como un incremento rápido en la absorción dando lugar al borde de absorción el cual se emplea

para calcular la energía del ancho de banda prohibido E_g por medio de la fórmula de Tauc [36]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.12)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, B es una constante y el exponente $1/2$ se debe a que el semiconductor es de transición directa, tal como el que se analizará en esta tesis, óxido de zinc. Por tanto el E_g es obtenido de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Se realiza un ajuste lineal en una región de esta gráfica y el valor resultante de la intersección de esta aproximación con el eje de la energía incidente es el valor del E_g del material.

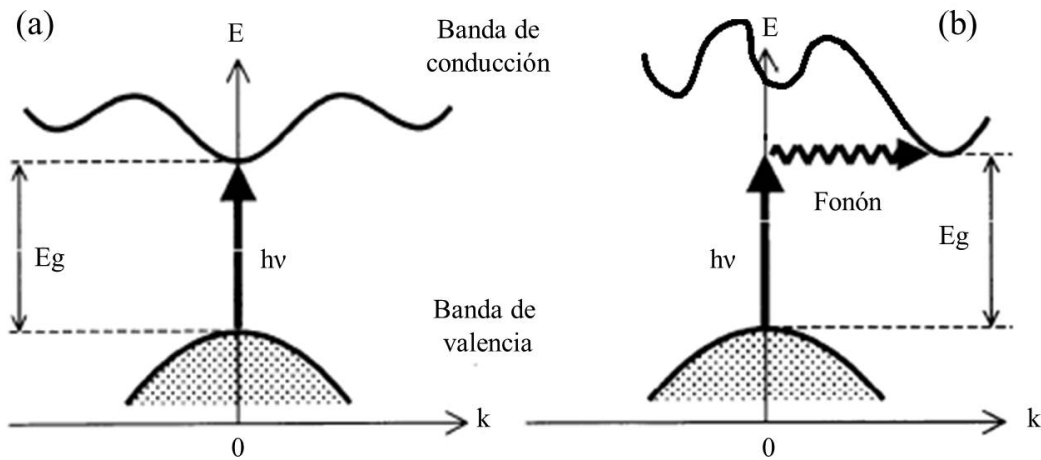


Figura 3.6. (a) Transición directa y (b) transición indirecta.

3.3.1.2 Transiciones indirectas

En éstas el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no se dan para el mismo valor de k , lo que implica que existe un cambio en la energía y el momento [27]. Entonces para que las leyes de conservación se cumplan interviene una tercera partícula, llamada fonón, con la finalidad de aportar la diferencia en el cambio de momento entre los estados inicial y final. Por tanto, se llevan a cabo dos procesos (figura 3.6 (b)), un salto vertical que corresponde al fotón y el cambio de k que se debe al fonón [6]:

$$h\nu = E_f - |E_i| \pm E_{fon} = E_g \pm E_{fon} \quad (3.13)$$

$$\hbar k_f = \hbar k_i + \hbar k_{fot} \pm \hbar k_{fon} \quad (3.14)$$

3.4 Perfilometría

La técnica comúnmente utilizada para medir el espesor de las películas es la perfilometría. Esta es una técnica de análisis superficial 2D, basada en un punta de diamante (stylus). Consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en la punta mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que ésta realiza sobre la superficie de la muestra.

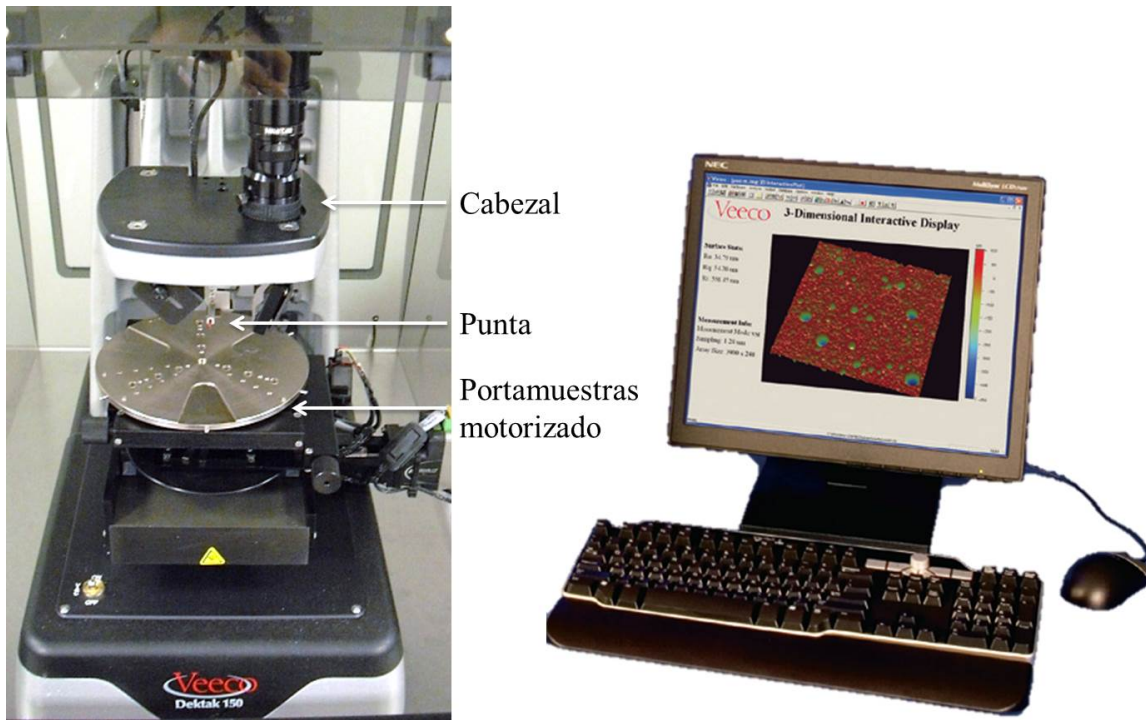


Figura 3.7. Partes de un perfilómetro Veeco modelo Dektak 150.

El equipo utilizado para llevar a cabo esta técnica es el perfilómetro, que consiste principalmente de dos partes: el cabezal de medida y una computadora, que por medio de una interfaz controla el cabezal de medida. Éste tiene una punta de diamante que

se pone en contacto con la muestra, al bajar lentamente el cabezal, la punta alcanza la superficie de la muestra y el portamuestras motorizado se empieza a desplazar lentamente de forma que la punta recorre una superficie lineal de interés aplicando sobre ella una fuerza constante. La longitud de barrido y la magnitud de la fuerza se puede variar en función de las características de la muestra. Para obtener el espesor, se genera un perfil del recorrido realizado por la punta sobre la superficie mediante un sensor electromagnético, el cual registra el movimiento vertical de la punta. El conjunto de datos da lugar a un perfil lineal. De esta forma se determinan cambios en el espesor [37].

3.5 Conductividad Eléctrica

El conocimiento de la conductividad σ de un material es de gran importancia dado que permite identificar el carácter eléctrico del mismo, es decir, si se trata de un metal, un semiconductor o un aislante. Cada uno de ellos tienen conductividades típicas, por ejemplo: los metales, que son buenos conductores, sus conductividades son del orden de $10^7(\Omega m)^{-1}$ [28]; en cuanto a los materiales con conductividades intermedias, los semiconductores, están en el intervalo de 10^{-9} y $10^6 (\Omega m)^{-1}$ [28]; y por último se encuentran los aislantes con las conductividades más bajas de 10^{-10} a $10^{-20} (\Omega m)^{-1}$ [28]. En la sección 2.3 se expresó la conductividad en función de características dependientes de los electrones y huecos, pero también puede ser expresada como el recíproco de la resistividad ρ , de manera que [31]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.15)$$

La resistividad es un valor característico del material, depende de la geometría de la muestra y está relacionada con la resistencia R del material [31]:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (3.16)$$

donde l es la distancia entre los dos puntos donde se mide el voltaje y A el área de la sección transversal por donde ingresa la corriente. La resistencia es obtenida a través de la ley de Ohm [31]:

$$V = IR, \quad (3.17)$$

donde I es la corriente que pasa por el material y V el voltaje aplicado. Sustituyendo ésta ecuación en la 3.16 se obtiene:

$$\rho = \frac{VA}{Il}. \quad (3.18)$$

Por tanto, aplicando una diferencia de potencial a una muestra se puede obtener la resistencia, lo que lleva a conocer la resistividad y finalmente la conductividad del material.

3.5.1 Método de 2 puntas

La técnica de dos puntas es la más generalmente usada en la industria de los semiconductores para medir la resistividad como función de la temperatura. Este método es destructivo debido a la necesidad de implementar electrodos en la muestra. Consiste en medir la corriente que fluye entre dos puntas fijas separadas una distancia conocida (figura 3.8) [4]. Entonces, si se introduce un voltaje V_0 a través de la muestra y se denota a ΔI como la corriente que existe entre las puntas de contacto separadas una distancia ΔX , de la ecuación 3.18 se tiene:

$$\rho = \frac{V_0}{\Delta I} \frac{A}{\Delta X}. \quad (3.19)$$

Esta ecuación representa la resistividad del material, donde A es el área de sección transversal de la muestra [4]. Para los cálculos de resistividad a altas y bajas temperaturas solamente es necesario confinar la muestra dentro de vacío con el fin de prevenir que la humedad de la atmósfera afecte la superficie de la muestra.

Dependencia de la conductividad respecto de la temperatura

De la ecuación 2.8, se sabe que la conductividad para un semiconductor intrínseco depende de la cantidad de electrones excitados así como de las movilidades. La dependencia de la densidad de electrones n_e con la temperatura viene dada por [5]:

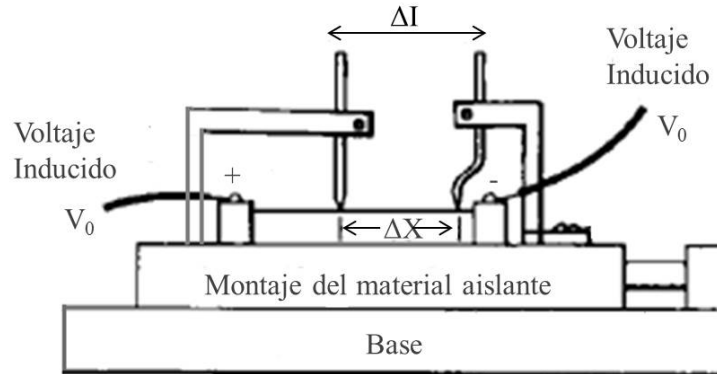


Figura 3.8. Diagrama del aparato para determinar la resistividad por el método de 2 puntas [4].

$$n_e = 4.82 \times 10^{21} \left(\frac{m^*_e}{m} \right)^{3/2} T^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (3.20)$$

donde m^*_e es la masa efectiva del electrón, m es la masa del electrón, E_g el ancho de banda prohibido, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. En lo referente a las movilidades se ha encontrado que exhiben una dependencia con la temperatura del orden de $T^{-3/2}$ [5]. Sin embargo, estas reducciones de las movilidades conforme aumenta la temperatura son insignificantes comparadas con el aumento en la densidad de portadores. Por lo anterior y remplazando la ecuación 3.20 en la ecuación 2.8 se llega a que la dependencia de la conductividad respecto de la temperatura puede expresarse como [5]:

$$\sigma \cong C e^{-E_g/2kT}, \quad (3.21)$$

donde C representa una constante independiente de la temperatura. Por tanto, el efecto neto de un aumento de temperatura es un aumento de conductividad. En la figura 3.9, usando como ejemplo el silicio, se muestra la dependencia de la conductividad respecto de la temperatura para un semiconductor intrínseco y otro extrínseco. En la gráfica de $\ln \sigma$ vs $1/T$ se observa que la conductividad ($\ln \sigma$) del silicio intrínseco incrementa conforme se da un incremento de temperatura ($1/T$ disminuye) debido a que hay más energía térmica disponible para excitar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [5].

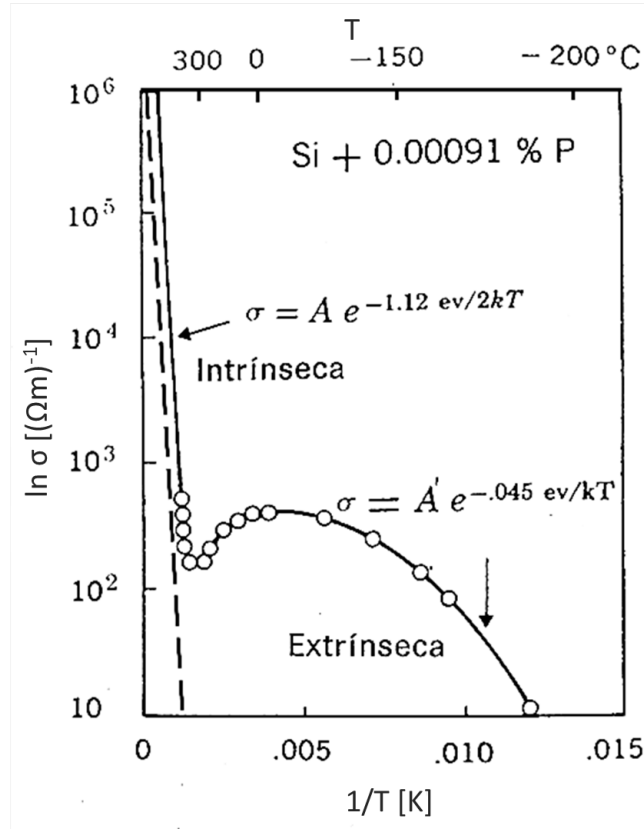


Figura 3.9. Dependencia de la conductividad eléctrica respecto de la temperatura para el silicio intrínseco (línea punteada) y para el silicio impurificado con fósforo. Se obtiene $E_g \approx 1.12\text{eV}$ y $E_i \approx 0.09\text{eV}$ [5].

En cuanto al comportamiento extrínseco, representado por el silicio (tipo n) impurificado con fósforo, se pueden distinguir dos regiones:

La región extrínseca, presente a temperaturas intermedias, es la región en la que se da la ionización debido a las impurezas, es decir la excitación de los electrones a la banda de conducción se da desde los estados donadores [31]. De la ecuación 3.21 y sabiendo que $E_a = E_g/2$, se tiene:

$$\sigma \cong C e^{-E_a/kT}. \quad (3.22)$$

Así, si se obtiene la pendiente de esta curva se puede encontrar E_a , que es la energía de activación, es decir la energía de enlace del portador de carga a la impureza [5].

La región intrínseca, ubicada a temperaturas más elevadas ($1/T$ bajo), el material es virtualmente intrínseco puesto que la concentración de portadores de carga resulta de la excitación de electrones a través de la banda prohibida, llegando a ser mayor que la contribución de las excitaciones de los estados donadores, es decir todas las impurezas están ionizadas [31]. La dependencia de $\ln \sigma$ con $1/T$ es prácticamente lineal con una pendiente $E_g/2k$, por tanto el ancho de banda prohibido del material puede ser determinado en esta región.

CAPÍTULO 4

DETALLES EXPERIMENTALES

4.1 Limpieza de sustrato

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio portaobjetos de dimensiones 26mm x 76mm marca Lauka. Éstos se sometieron a un proceso de limpieza que consistió en dos etapas: desengrasado y ataque químico.

4.1.1 Desengrasado de los sustratos

En esta primera etapa los sustratos se lavan con detergente alconox y se tallan con una esponja suave para evitar rayarlos. Cada uno se enjuaga perfectamente primero con agua de la llave y después con agua destilada. Seguido se secan con aire caliente para ser colocados en 5 recipientes de vidrio con 5 espacios de manera que los vidrios no se empalmen o se peguen. Entonces se les vierte una mezcla de xileno, acetona y etanol preparada en proporciones 1:1:1, se dejan en ultrasonido por 10 minutos. Posteriormente se vuelven a acomodar pero ahora el recipiente se llena con acetona, se ponen nuevamente en el ultrasonido por 10 minutos. Luego se dejan en ultrasonido otros 10 minutos, pero ahora en etanol. Finalmente se fueron secando uno a uno los vidrios con aire caliente.

4.1.2 Ataque químico

Los sustratos desengrasados y secados son colocados en un vaso de precipitado de 500 ml, se acomodan aproximadamente 20 vidrios. El vaso se llena con una solución de agua destilada y ácido nítrico preparada en una porción 3:1. Se deja en ebullición durante 3 horas y después se deja enfriar hasta que se alcance temperatura ambiente. Entonces los sustratos son enjuagados uno a uno con suficiente agua destilada hasta eliminar todo el ácido. Finalmente se secan con aire caliente y se dejan en un vaso de precipitado con etanol para posteriormente ser utilizados para recubrirse.

4.2 Preparación de las soluciones precursoras

4.2.1 Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para llevar a cabo la solución precursora de ZnO así como de ZnO:Ga⁺³ fueron:

- Acetato de Zinc Dihidratado ($(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$), 98%, Caledon.
- Acetilacetonato de Galio ($C_{15}H_{21}GaO_6$), 99.99%, Sigma-Aldrich.
- Etilenglicol ($C_2H_6O_2$), 99.5%, Sigma-Aldrich.
- 1-Propanol (C_3H_8O), 99.5%, Sigma-Aldrich.
- Glicerol ($C_3H_8O_3$), 99.5%, Sigma-Aldrich.
- Trietilamina ($C_6H_{15}N$), 99%, Caledon.
- Agua Desionizada 18.2 MΩ.

4.2.2 Solución precursora de ZnO

Para preparar la solución precursora de ZnO se utilizan las siguientes cantidades de los reactivos:

Reactivo	Cantidad
Acetato de Zinc Dihidratado ($(CH_3COO)_2 Zn \bullet 2H_2O$)	5.925 g
Etilenglicol ($C_3H_8O_2$)	3.75 ml
1-Propanol (C_3H_8O)	12 ml
Glicerol ($C_3H_8O_3$)	0.15 ml
Trietilamina ($C_6H_{15}N$)	7.5 ml
Agua Desionizada	0.15 ml

Tabla 4.1. Cantidades de los reactivos utilizados.

Preparación de la solución de ZnO

Antes de considerar preparar la solución se tiene que secar la sal de acetato de zinc dihidratado debido a que esta tiende a absorber agua del medio ambiente. El procedimiento que se realizó fue el siguiente: colocar una cantidad suficiente de acetato de zinc dihidratado en un vaso de precipitado y meterlo a la mufia a una temperatura de 90°C por 8 horas [38]. Terminado este proceso se deja enfriar dentro de la mufia hasta alcanzar la temperatura ambiente, luego se guarda en un recipiente bien cerrado.

Lo primero que se tiene que hacer al preparar la solución es pesar la cantidad de acetato de zinc dihidratado mencionada en la tabla 4.1, se debe tener especial cuidado durante el pesado del acetato, es decir debe ser lo más rápido posible, para evitar que absorba agua del medio ambiente. Se inicia preparando, la que se nombrará solución A, el acetato se pone en un matraz de bola de 200 ml y se mezcla con el etilenglicol, seguido se fija a un sistema refrigerante y se deja en un baño de aceite de silicón a 150°C durante 15 minutos, tiempo suficiente para que toda la sal se disuelva en el etilenglicol observándose una solución homogénea transparente como se muestra en la parte central del matraz de bola presentado en la figura 4.1. El arreglo experimental utilizado para llevar a cabo esta reacción se muestra en la figura 4.1, donde se observa el acoplamiento del sistema refrigerante con el matraz de bola dentro de un crisol que contiene aceite de silicón.



Figura 4.1. Arreglo experimental usado para la preparación de la solución precursora.

Esta solución se deja enfriar aproximadamente 40 minutos hasta que la temperatura descienda a 70 °C entonces la solución se habrá vuelto prácticamente sólida y blanca, se agrega el glicerol y 6 ml de 1-propanol y se continua agitando por 25 minutos. En un vaso de precipitado se prepara la que se llamará solución B, mezclando el resto de

1-propanol, la trietilamina y el agua desionizada por 15 minutos. Finalmente se agrega la solución B a la solución A y se deja en agitación vigorosa durante 1:15 horas con la finalidad de eliminar la turbidez. La solución final obtenida es totalmente transparente con un volumen de 25 ml. Se deja reposar al menos 14 horas antes de ser utilizada para recubrir. La solución mantenida a temperatura ambiente tiene un tiempo de gelación de 15 días.

4.2.3 Solución impurificada ZnO:Ga⁺³

Como impurificante se usó galio, obtenido a partir de acetilacetato de galio. Se pesa un vaso de precipitado de 50 ml y después se coloca la cantidad de acetilacetato de galio requerida dependiendo del porcentaje con que se desea impurificar, ver tabla 4.2. La concentración de dopante de Ga⁺³, determinada por la razón $Ga / (Ga + Zn)$ [39, 40], varía desde 1 a 4 % at. Al acetilacetato se le agrega 0.75 ml de etilenglicol y se agita durante 15 minutos. Después se le agrega 6 ml de 1-propanol, al mismo tiempo se empieza a preparar la solución A, mencionada en la sección 4.2.2, pero reduciendo la cantidad de etilenglicol a 3 ml. Durante el enfriamiento de la solución A, se calienta a 80 °C la solución de acetilacetato y se agita vigorosamente con la finalidad de disolver el soluto. Posteriormente se le agrega la trietilamina y el agua desionizada mezclando por 15 minutos. Finalmente se agrega esta solución a la solución A, se deja en agitación vigorosa durante 1:15 horas con la finalidad de eliminar la turbidez. La solución final obtenida es semitransparente con una tonalidad entre verde y amarilla. Se deja reposar al menos 14 horas antes de ser utilizada para recubrir. La solución mantenida a temperatura ambiente tiene un tiempo de gelación de 15 días.

4.3 Parámetros de crecimiento

Usando el sistema de inmersión Microside con un motor de pasos Mitsumi de 7.5° se recubren los vidrios limpios a una velocidad de 2 cm/min a temperatura ambiente. Después de cada recubrimiento los sustratos son secados en una mufla durante una hora a 100 °C en atmósfera abierta. Una vez obtenidos los sustratos con 2 recubrimientos

Porcentaje de Ga (%)	Cantidad de $C_{15}H_{21}GaO_6$ (g)
1	0.10020
2	0.20224
3	0.30649
4	0.41293

Tabla 4.2. Porcentaje de impurificante y cantidad de acetilacetinado de galio requerida.

se procede a dar un tratamiento térmico en atmósfera abierta para formar el material policristalino. Con la finalidad de estudiar la influencia que los tratamientos térmicos y el impurificante tienen sobre las propiedades físicas de las películas delgadas, el trabajo se dividió en dos partes: en la primera las muestras con concentraciones de 0, 2 y 4% at. son sometidas a tratamientos térmicos (T_{tt}) de 400, 450 y 500 °C, teniendo como resultado final las muestra indicadas en la tabla 4.3, donde s/tt significa sin tratamiento térmico; posteriormente, en la segunda parte se fijó la temperatura del tratamiento térmico en 500 °C y se agregaron, para completar la serie, películas con concentraciones de 1 y 3 % at., obteniendo las muestras indicadas en la tabla 4.4. Por último, cabe mencionar que antes de retirar las películas de la mufla éstas se dejan enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente.

Porcentaje de Ga (%)	Temperatura de tratamiento térmico (T_{tt})			
	s/tt	400 °C	450 °C	500 °C
0	A1	A2	A3	A4
2	B1	B2	B3	B4
4	C1	C2	C3	C4

Tabla 4.3. Notación de las muestras analizadas en la primera parte del trabajo. Películas delgadas de $ZnO:Ga^{3+}$ sometidas a T_{tt} de 400 a 500 °C, con las concentraciones de Ga^{3+} indicadas.

Temperatura T_{tt}	Porcentaje de Ga (%)				
500 °C	0	1	2	3	4

Tabla 4.4. Muestras analizadas en la segunda parte del trabajo. Películas delgadas de ZnO:Ga³⁺ sometidas a una T_{tt} de 500 °C.

4.4 Caracterización

Se realizó el estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas por diferentes técnicas de caracterización, que a continuación se explican:

4.4.1 Difracción de rayos X

Los estudios de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro Rigaku modelo Dmax2100, con fuente de CuK α 1 ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). El intervalo de medición fue de $2\theta = 25 - 80^\circ$ usando un tamaño de paso de 0.02° , un voltaje de 30kV y una corriente 20 mA.

4.4.2 Microscopia de fuerza atómica

Las micrografías de la superficie morfológica y rugosa de las películas se obtuvieron con un microscopio de fuerza atómica Jeol JSPM 5200. Debido a que las películas no son conductoras se recubrieron con oro para ser sometidas al análisis. Las imágenes obtenidas fueron con dimensiones de $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$.

4.4.3 Espectroscopia UV-Vis

Los espectros de UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Uv-VisNIR Agilent modelo Cary 5000. El intervalo de medición fue de 300 - 880 nm con incrementos de 1nm. Respecto a la calibración del instrumento se realizó una medición de transmitancia con la cámara vacía, posteriormente para generar la línea base se introdujo un vidrio portaobjetos limpio y se corrió nuevamente la medición. Finalmente sin retirar el vidrio limpio se colocó la muestra correspondiente y se procedió a realizar cada una de las

mediciones.

4.4.4 Perfilometría

Para poder medir el espesor de las películas se les tuvo que hacer un escalón. Éste es creado usando cera para recubrir una parte de la película posteriormente la parte no recubierta se coloca en una solución de HCl al 10%, para poder crear el escalón. Por último la cera es retirada colocando la película en xileno cuantas veces seas necesario y secando ésta con nitrógeno. El espesor se midió usando un perfilómetro Veeco (Bruker) modelo DEKTAK 150 con un Stylus de 12m.

4.4.5 Conductividad eléctrica

Con la finalidad de medir la resistividad, las películas fueron cortadas en piezas de aproximadamente 1cm x 1cm y con pintura de plata se les crearon contactos sobre una de sus superficies. Una vez realizados los contactos se dejaron secar en atmósfera abierta durante 30 min. Previo a la medición de la resistividad se realizaron mediciones de corriente vs voltaje con el fin de verificar que los contactos fueran ohmicos.

La resistividad de las películas fue obtenida a temperatura ambiente por el método de dos puntas con un electrómetro programable Keithley modelo 617. Para la medición de la resistividad dependiente de la temperatura se uso además un espectrómetro transitorio de nivel profundo Bio-Rad modelo DL4600 (figura 4.2(a)), el cuál estaba conectado a una computadora y por medio de una interfaz, el sistema era automatizado. Una vez colocada la muestra en la cámara (figura 4.2(b)) se cierra y se empieza a generar el vacío con una bomba mecánica hasta alcanzar el orden de operación de 10^{-1} mbar. Entonces se comienza a bombear nitrógeno líquido con el fin de alcanzar la temperatura de enfriamiento programada, alcanzada ésta la temperatura se va incrementado por medio de una resistencia y los datos son adquiridos. El rango de temperatura en que se midió fue de 100 a 450 K con incrementos de 0.3 K/s a un voltaje fijo de 5 V.

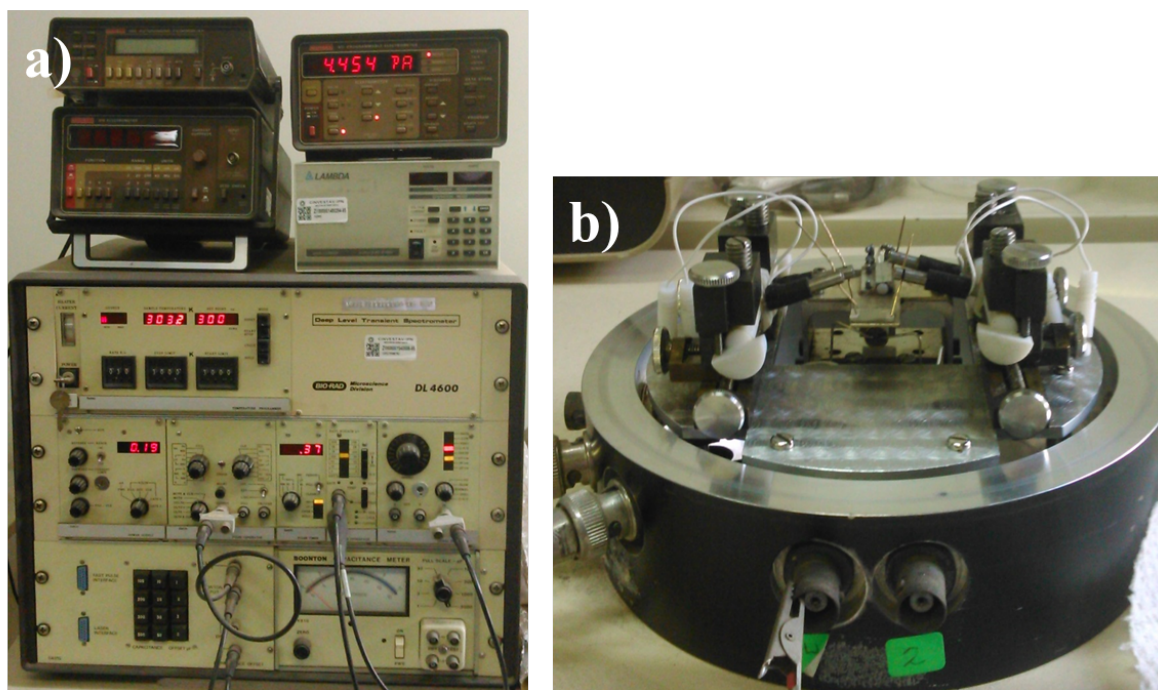


Figura 4.2. Equipo usado para medir la resistividad de las películas: (a) electrómetro programable Keithley 617 y espectrómetro transitorio de nivel profundo Bio-Rad modelo DL4600; (b) base de la cámara de vacío.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con la finalidad de hacer más clara esta sección, la presentación y análisis de los resultados se divide en dos secciones: en la primera sección las películas fueron impurificadas con diferentes concentraciones de impurificante y sometidas a tratamientos térmicos a distintas temperaturas para observar la influencia que la temperatura tiene sobre las películas; por otro lado, en la segunda parte se fijó la temperatura del tratamiento térmico y se realizó un barrido de la concentración del impurificante de 0 a 4 % at., con el fin de analizar el efecto de la incorporación de Ga^{3+} sobre las películas.

5.1 Análisis de películas de $\text{ZnO}:\text{Ga}^{3+}$ sometidas a temperaturas de tratamiento térmico de 400, 450 y 500 °C.

Se analizaron por XRD y por espectroscopia UV-Vis las muestras presentadas en la tabla 4.3 que corresponden a películas delgadas de ZnO y GZO con concentraciones de galio de 2 y 4 % at. Con la finalidad de observar el efecto de la temperatura sobre las películas, fueron sometidas a tratamientos térmicos con temperaturas de 400, 450 y 500 °C.

5.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura cristalina de las películas delgadas de ZnO y GZO (ZnO:Ga³⁺) fue analizada a través de difracción de rayos X (XRD). En la figura 5.1 se presentan los difractogramas de ZnO y GZO con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Se puede observar que las muestras A1, B1 y C1 resultaron ser amorfas, lo cual es característico de las películas crecidas por la técnica de sol-gel sin recibir tratamientos térmicos. En esta figura también se observa que todas las muestras sometidas a tratamientos térmicos resultaron ser policristalinas. Los picos de difracción observados en las muestras A2-A4, B2-B4 y C2-C4 fueron comparados con la base de datos de JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) y corresponden a la difracción de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) del ZnO con estructura hexagonal wurtzita [41]. En el caso de las muestras A2 a A4 se observa que el pico correspondiente a la difracción del plano (002) es el de mayor intensidad, lo cual indica que las películas de ZnO sin impurificar muestran una orientación en dirección del eje *c* perpendicular al sustrato (figura 5.1(a)). En las figuras 5.1(b) y 5.1(c) se observa que la incorporación de Ga³⁺ como impurificante en la estructura del ZnO provoca una disminución en la cristalinidad del material. En estas muestras la intensidad del pico correspondiente a la difracción del plano (002) disminuye drásticamente, como se puede observar en las muestras B2 y C2, en donde los picos principales ahora corresponden a los planos (100) y (101). Por otro lado, del estudio de los difractogramas se observa que a mayores T_{tt} existen cambios en la microestructura de las películas, la cual se ve reflejada en un incremento de la intensidad del plano (002), como se puede observar en las muestras B3, B4, C3 y C4. Comparando las muestras B4 y C4 se observa que éstas presentan un patrón similar de difracción al de las muestras de ZnO sin impurificar (serie A), es decir se vuelve a obtener un crecimiento en la dirección del plano (002). Por tanto la T_{tt} con la que se podría obtener una mejora en la estructura cristalina por parte de muestras impurificadas es a 500 °C.

En la tabla 5.1 se indican los resultados obtenidos experimentalmente para la distancia interplanar, el parámetro de red del eje *c* y el esfuerzo de todas las muestras sometidas a tratamientos térmicos. Empleando el pico principal (002) se calculó la dis-

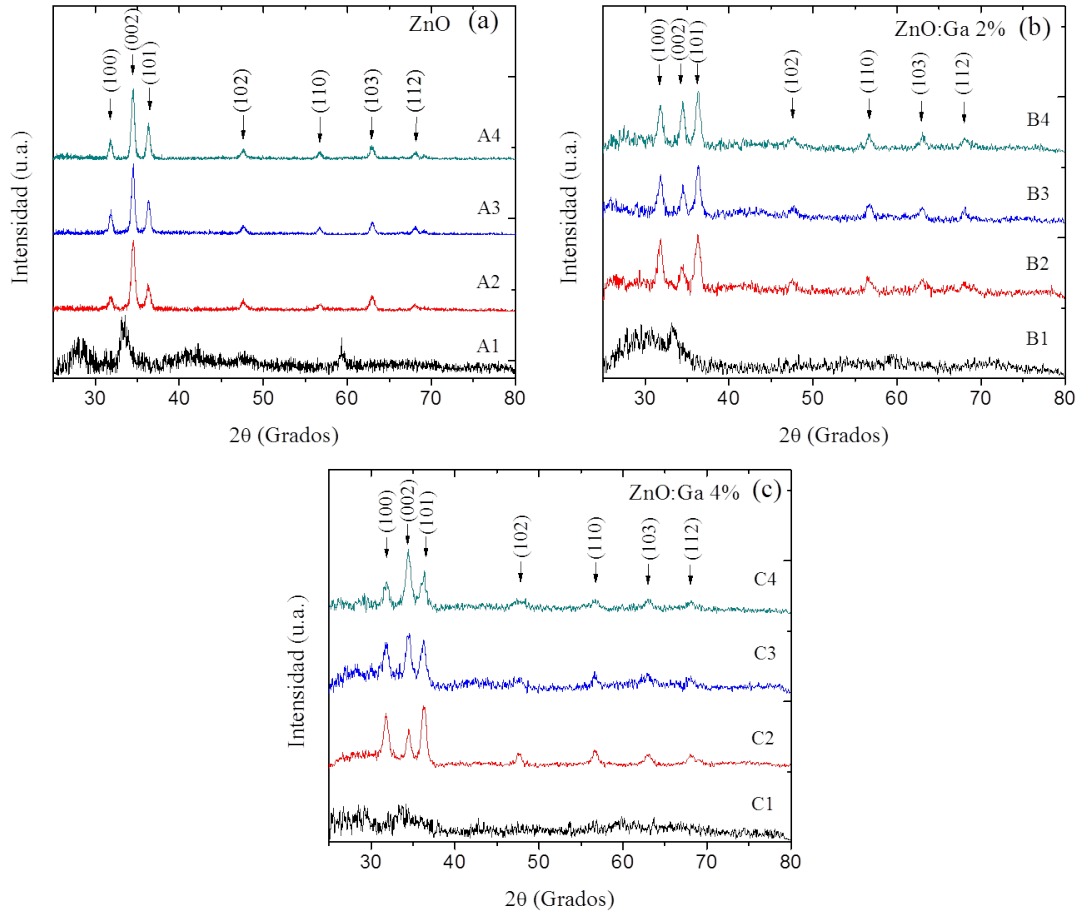


Figura 5.1. Patrones de difracción de rayos X de películas de (a) ZnO ; y GZO con concentraciones de Ga^{3+} (b) 2 % at. y (c) 4 % at. a diferentes T_{tt} .

tancia interplanar utilizando la ley de Bragg (ecuación 3.1). Haciendo una comparación con los datos reportados para este pico ($d = 2.5974 \text{ \AA}$ [41]) se observa que los valores de distancia interplanar son ligeramente mayores. En el caso de las muestras A2-A3 se observa que al aumentar la temperatura de los tratamientos térmicos, la distancia interplanar también aumenta, lo cual puede atribuirse a la presencia de esfuerzos de tensión en la estructura del ZnO provocados por la diferencia en los coeficientes de expansión entre el sustrato y el material. Los valores calculados de las distancias interplanares para las muestras impurificadas son mayores que los obtenidos en las películas de ZnO , como se puede observar en la tabla 5.1. Estos resultados pueden explicarse

considerando que los iones de Zn^{2+} son reemplazados de manera sustitucional por el Ga^{3+} [15], y debido a que el radio iónico de Ga^{3+} es menor que el radio iónico del Zn^{2+} se generarían esfuerzos de tensión en la estructura del ZnO que provocan aumento de la distancia entre planos. Además de los esfuerzos provocados por la incorporación de iones de Ga^{3+} de manera sustitucional, se debe tener en cuenta que muy probablemente también sigan existiendo las tensiones provocadas por las diferencias entre los coeficientes de expansión entre las películas de ZnO y el sustrato.

Muestra	Posición del plano (002) 2θ (grados)	Parámetro de red eje c (Å)	Distancia interplanar (Å)	Esfuerzo (%)
A1	-	-	-	-
A2	34.4887	5.1967	2.5984	0.0397
A3	34.4840	5.1976	2.5988	0.0533
A4	34.4691	5.1997	2.5999	0.0949
B1	-	-	-	-
B2	34.3852	5.2120	2.6060	0.3319
B3	34.4888	5.1967	2.5984	0.0397
B4	34.4679	5.1999	2.5999	0.0985
C1	-	-	-	-
C2	34.4830	5.1977	2.5989	0.0560
C3	34.4423	5.2037	2.6018	0.1706
C4	34.4430	5.2035	2.6018	0.1686

Tabla 5.1. Parámetro de red, distancia interplanar y esfuerzos en películas delgadas de ZnO y GZO.

El parámetro de red c fue calculado usando la relación $c = \lambda / \sin\theta$ [42], donde $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$. Los valores calculados son presentados en la tabla 5.1 y estos son mayores al valor $c = 5.1948 \text{ Å}$ que es el parámetro de red del cristal de ZnO [41]. Una vez determinado el parámetro de red c para las muestras, se procedió a calcular los esfuerzos en las películas a lo largo del eje c usando la fórmula [43]:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{(c - c_0)}{c_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

donde c es el parámetro de red de las películas de GZO calculado de los estudios de XRD y c_0 es el parámetro de red sin esfuerzo del ZnO. De acuerdo a la fórmula 5.1, el valor positivo de ε_{zz} representa un esfuerzo de tensión mientras un valor negativo representa un esfuerzo de compresión. Por tanto los cálculos representados en la tabla 5.1 muestran que las películas de GZO presentan un ligero esfuerzo de tensión, lo que era de esperarse debido a que, como se mencionó anteriormente, la distancia interplanar aumenta. Estos esfuerzos pueden deberse a la diferencia en el coeficiente de expansión térmico entre las películas de GZO y el sustrato. El coeficiente de expansión, característico para cada material, es el cociente que mide el cambio relativo de longitud que se produce cuando un cuerpo sólido cambia de temperatura provocando una dilatación térmica. Durante una transferencia de calor, la energía que está almacenada en los enlaces intermoleculares entre los átomos aumenta dando como resultado que la longitud de estos enlaces aumente. Así, como el sustrato y material difieren en el coeficiente de expansión presentan diferentes dilataciones lo que pudiera provocar esfuerzos de tensión, los cuales se realizan con el incremento de la T_{tt}.

En la figura 5.2 se muestra una gráfica del tamaño de grano promedio (TG) vs la temperatura para las muestras de 0, 2 y 4 % at. El tamaño promedio de grano se estimó, utilizando la fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{(\Delta 2\theta)\cos\theta} \quad (5.2)$$

donde λ es la longitud de onda incidente (1.5406 Å), $\Delta 2\theta$ es el ancho medio (en radianes) y θ es la posición del pico correspondiente a determinado plano de difracción. Se obtuvo el tamaño de grano promedio (TG) de los picos asociados a los planos (100), (002) y (101), mostrados en la figura 5.2. En esta figura se observa que con el aumento en la temperatura de los tratamientos térmicos, el TG aumenta. Además, se puede observar que la incorporación de Ga³⁺ genera una disminución en el TG.

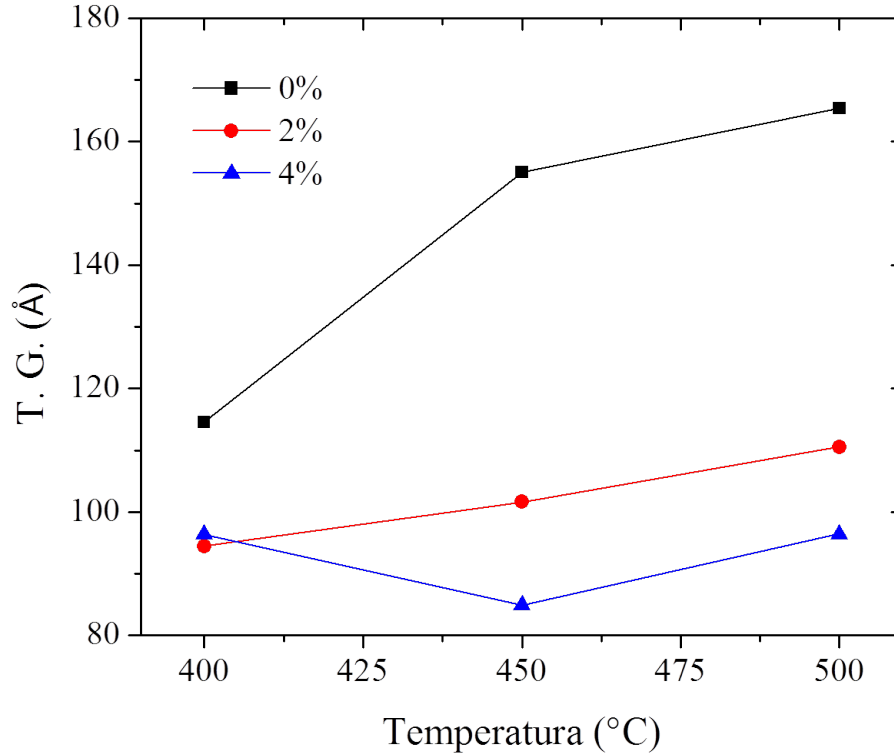


Figura 5.2. Tamaño de grano (TG) como función de la T_{tt} .

5.1.2 Absorción Óptica

En la figura 5.3 se muestran los espectros de transmitancia óptica en las regiones del ultravioleta cercano y el visible para las películas de ZnO y GZO sometidas a T_{tt} de 400, 450 y 500 °C. Los espectros fueron medidos en el intervalo de 300 a 800 nm. Las muestras A2 a A4 presentan un valor promedio de transmitancia alrededor de 75% en el intervalo de 500 a 700 nm y un borde de absorción alrededor de 370 nm, figura 5.3(a). En el caso de las muestras de GZO, el porcentaje de transmitancia de las muestras B2 y B4 aumenta ligeramente respecto a las muestras sin impurificar, mientras que la muestra B3 presenta una disminución en la transmitancia. En las muestras C2-C3 los valores de transmitancia presentan un ligero aumento con respecto a las muestras de las series anteriores, obteniendo valores de transmitancia promedio de aproximadamente

80%. Estas variaciones existentes en los espectros de transmitancia pueden deberse a la dispersión de la luz debido a las fronteras de grano y a la rugosidad de las muestras.

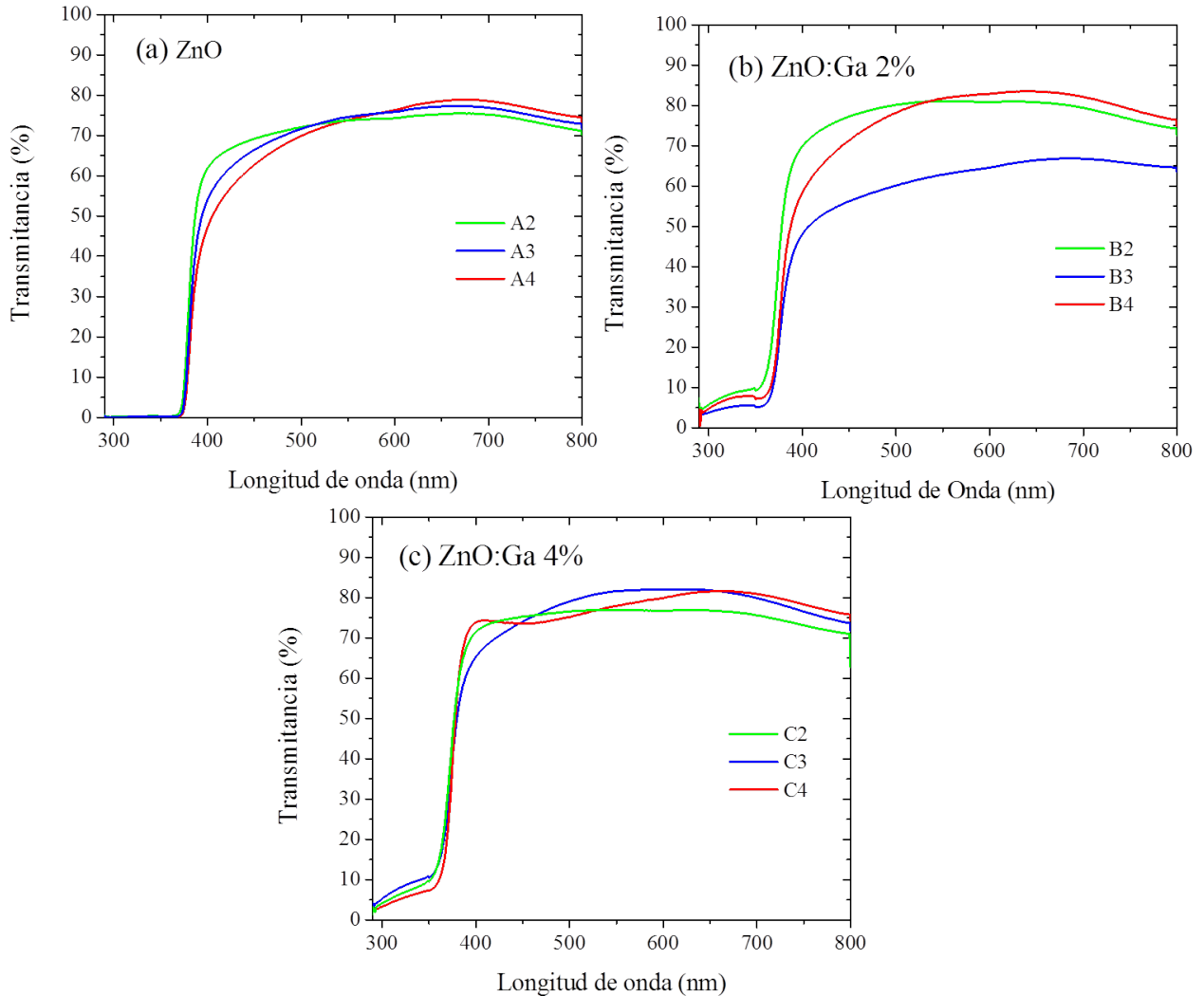


Figura 5.3. Espectros de transmitancia de películas (a) ZnO; y GZO con concentraciones de Ga^{3+} (b) 2 % at. y (c) 4 % at. a T_{tt} de 400, 450 y 500 °C.

Además, debido a que existe un aumento en la T_{tt} , es decir se le proporciona a la red la energía suficiente para que exista un reacomodamiento de átomos, la red se vuelve más cristalina. Por tanto se disminuyen los defectos dando lugar a que la absorción debido a éstos disminuya. En general, las muestras de las tres series que presentaron mejores valores de transmitancia fueron las sometidas a una T_{tt} de 500 °C (A4, B4 y C4).

El ancho de banda prohibida fue determinado a través de la fórmula de Tauc (ecuación 3.12). El E_g fue obtenido por la intersección con el eje de energía de un ajuste lineal en una región recta de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$. En la figura 5.4 se muestran los valores encontrados para las películas de ZnO y GZO sometidas a tratamientos térmicos.

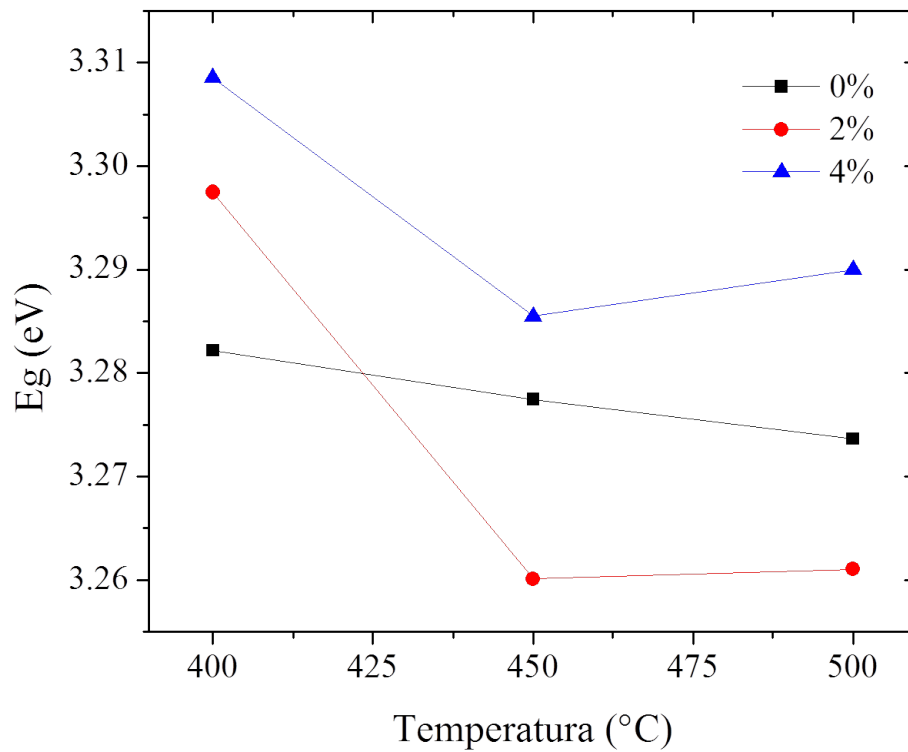


Figura 5.4. Variación del ancho de banda prohibido (E_g) de películas delgadas de GZO a diferentes concentraciones como función de la T_{tt} .

Los valores calculados para las muestras de ZnO concuerdan con los reportados para películas delgadas obtenidas a través de la técnica de sol-gel [20, 44]. La incorporación de impurificante provoca un aumento en el ancho de banda prohibida, lo cual puede ser originado por la creación de defectos debido a la distorsión de la estructura. En todas las muestras se observa que al aumentar la temperatura, los valores de E_g disminuyen.

Lo anterior puede ser atribuido al aumento del parámetro de red c , esto se sustenta observando la figura 5.5, donde se ilustra la dependencia del E_g con la separación entre átomos. Al aumentar esta distancia, el E_g disminuye tal como sucede en los resultados al comparar lo presentado en la tabla 5.1, donde en general el parámetro de red c aumenta con la T_{tt} , como se muestra en la figura 5.4, donde se observa que el E_g disminuye con el incremento de T_{tt} .

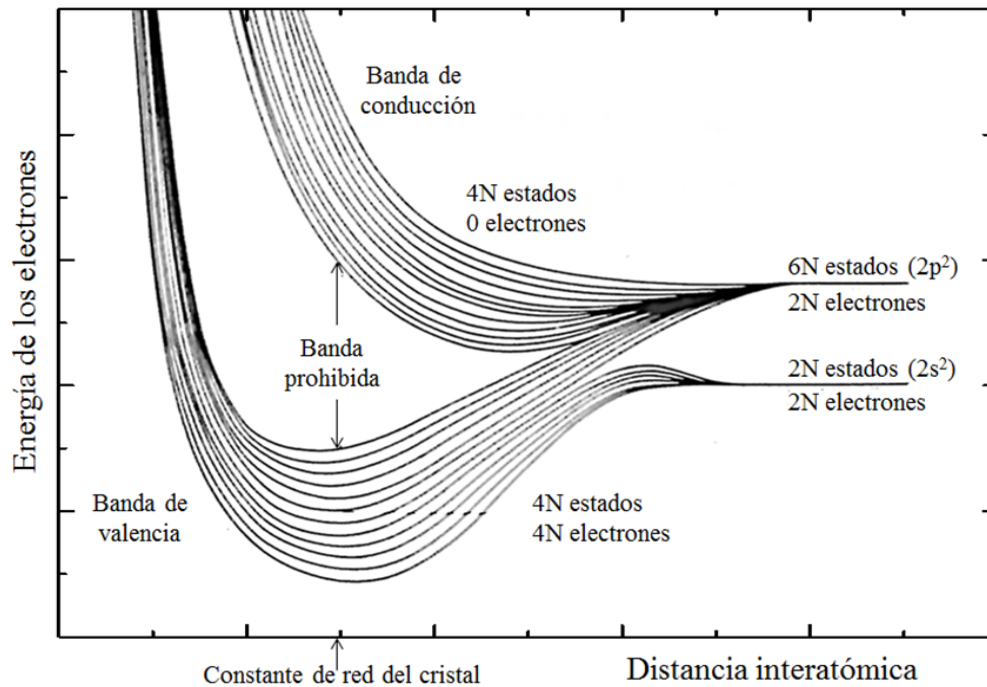


Figura 5.5. Ilustración de bandas de energía de niveles permitidos como función del espacio entre átomos [6].

5.2 Análisis de películas de ZnO:Ga³⁺ a una temperatura de tratamiento térmico de 500 °C

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al analizar por XRD, AFM, espectroscopia UV-Vis y 2 puntas las películas delgadas de ZnO y GZO impurificadas con concentraciones 1 a 4 % at. sometidas a una T_{tt} de 500 °C, indicadas en la tabla 4.4.

5.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En la figura 5.6 se muestran los patrones de XRD de las películas delgadas de ZnO y GZO a diferentes concentraciones para una T_{tt} de 500 °C. Se puede observar que todas las muestras son policristalinas y además no se observan fases de compuestos de Ga.

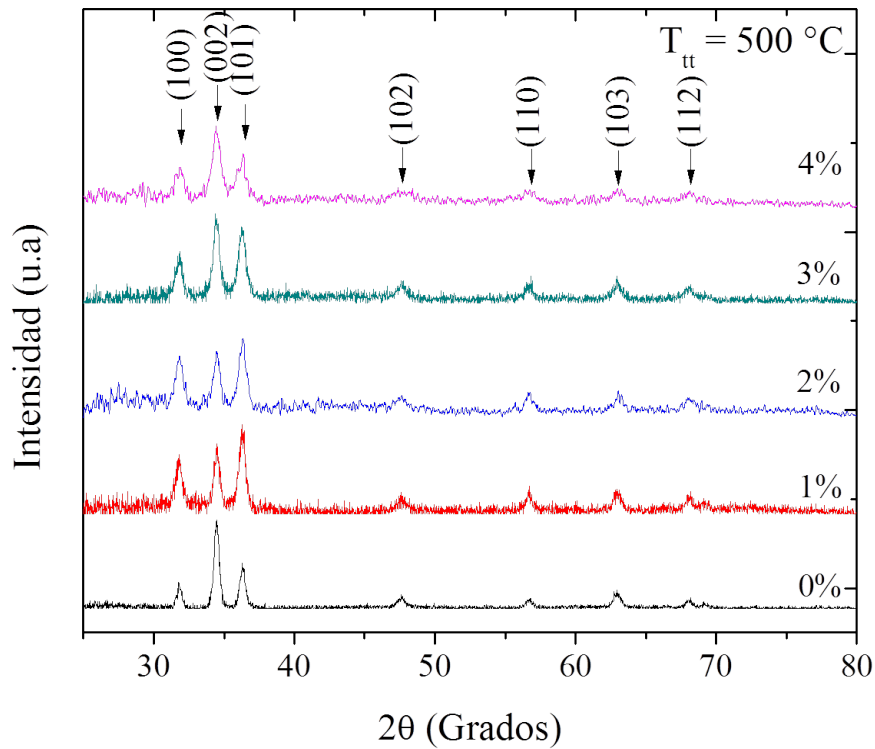


Figura 5.6. Patrones de difracción de rayos X de películas de ZnO y GZO con concentraciones de Ga³⁺ de 1 a 4 % at. sometidas a una T_{tt} de 500 °C.

Los picos de difracción observados en las muestras fueron comparados con la misma base de datos que en el análisis realizado en la sección 5.1.1, encontrando que se trata de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO [41]. En el caso de la muestra de ZnO sin impurificar se observa que ésta presenta un patrón mas definido, con el pico correspondiente a la difracción del plano (002) de mayor intensidad, lo cual indica que esta película tiene una orientación en dirección del eje c perpendicular al sustrato. Comparando esta muestra con las películas impurificadas con 1 y 2 % at., se observa

que la intensidad del pico correspondiente a la difracción del plano (002) disminuye y ahora el pico principal corresponde al plano (101). Con respecto a las muestras con concentraciones de 3 y 4 % at. estas presentan un patrón similar al de la muestra de ZnO sin impurificar, donde el plano principal es el (002).

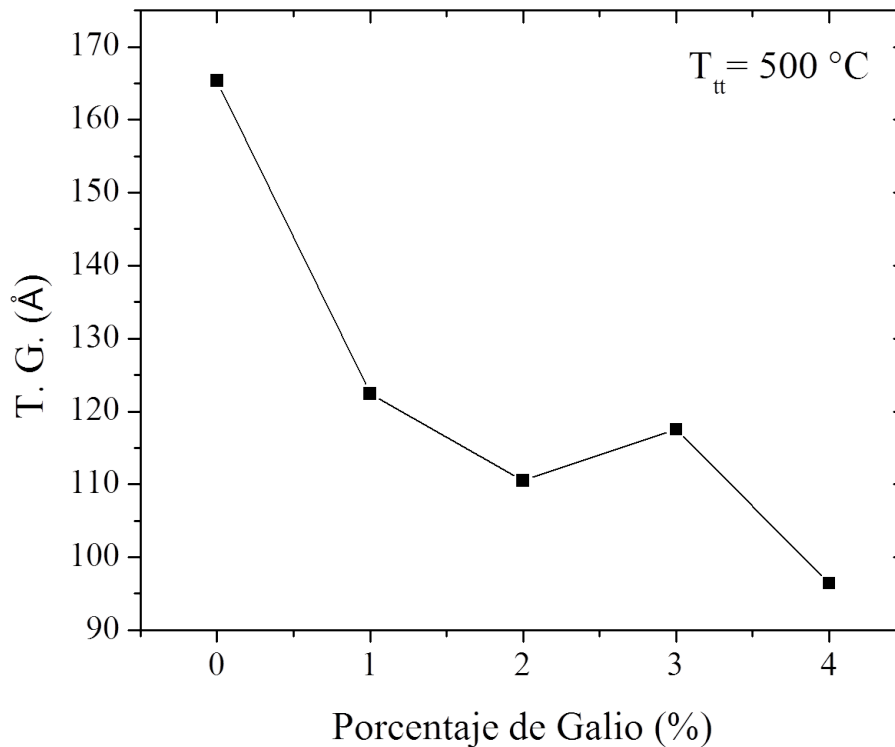


Figura 5.7. Tamaño de grano (TG) como función de la concentración del impurificante Ga^{3+} .

Por otra parte, el ancho medio de los picos aumenta conforme la concentración del impurificante incrementa, lo que conlleva que los picos secundarios correspondientes a los planos (102), (110), (103) y (112) vayan desapareciendo. Es decir, existe una disminución de la cristalinidad por el incremento de la concentración de Ga^{3+} .

Empleando los picos asociados a los planos (100), (002) y (101), el tamaño de grano promedio (TG) para estas muestras fue calculado utilizando la fórmula de Scherrer

(ecuación 5.2). En la figura 5.7 se observa que con el aumento de la incorporación de Ga^{3+} de 0 a 4 % at. se genera una disminución en el TG variando de 165 a 96 Å.

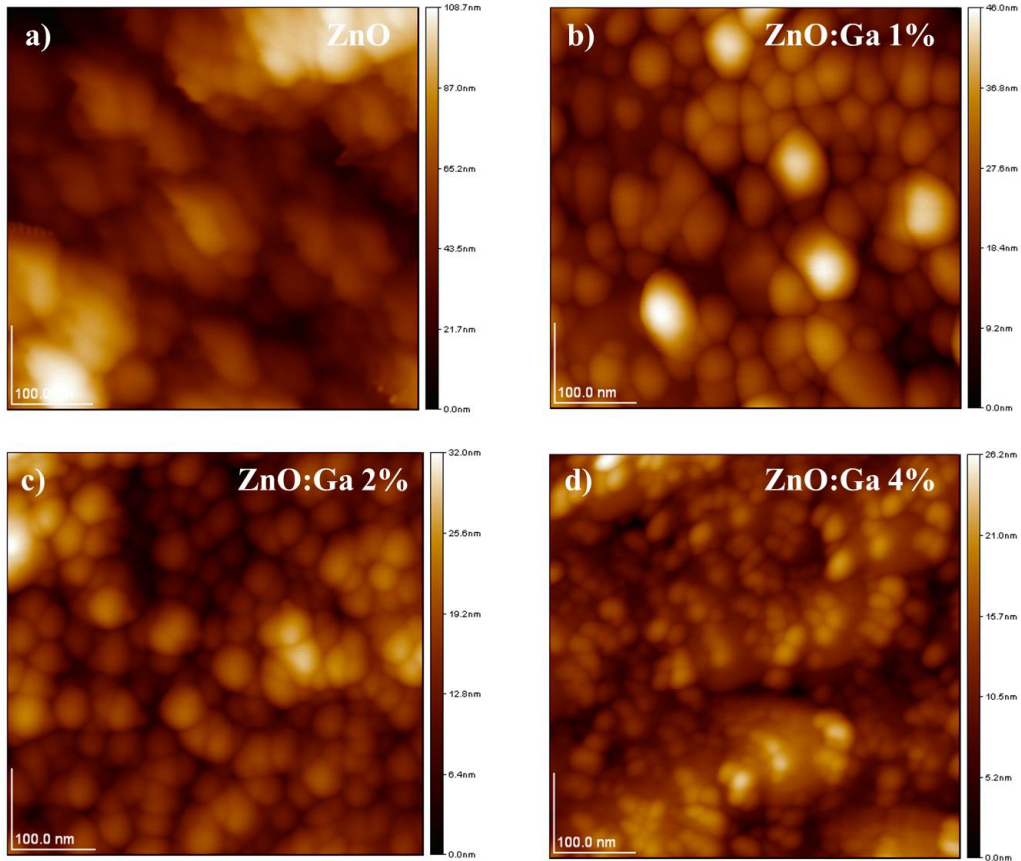


Figura 5.8. Micrografías de AFM de películas de (a) ZnO; y GZO con concentraciones de Ga^{3+} (b) 1 % at. (c) 2 % at. y (d) 4 % at. que muestran el tamaño de grano. Éste disminuye al incrementar la concentración de Ga^{3+} .

5.2.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Los cambios en la morfología superficial de las películas se analizaron por microscopia de fuerza atómica (AFM). Las imágenes de AFM bidimensionales de $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ para las muestras de ZnO y GZO con concentraciones de Ga^{3+} de 1, 2, y 4 % at. son desplegadas en la figura 5.8. La muestra de ZnO es presentada en la figura 5.8(a) donde se puede observar que los aglomerados no se encuentran distribuidos de manera

uniforme sobre la superficie. Al incorporar Ga^{3+} en la estructura, los aglomerados presentan una morfología cuasi-esférica y la densidad de estas partículas se incrementa como se observa en las figuras 5.8(b), (c) y (d).

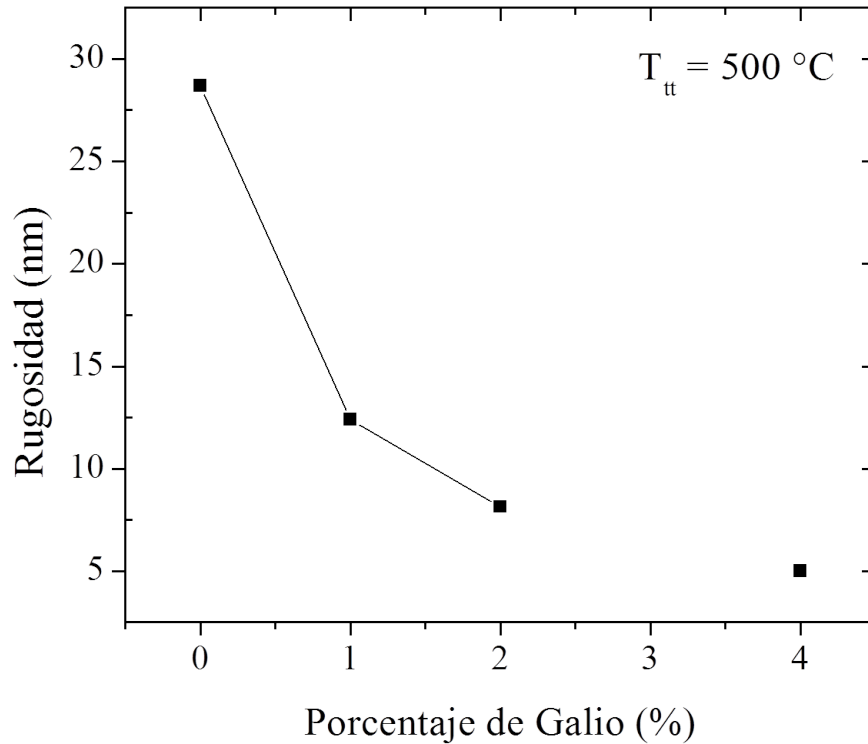


Figura 5.9. Variación de la rugosidad de las películas delgadas de GZO como función de la concentración del impurificante.

Por otra parte, en estas micrografías también se observa que el tamaño de los aglomerados tiende a disminuir conforme la concentración del impurificante aumenta, observándose que en la muestra impurificada con 4% at. la morfología de la película es dominada por una mayoría de granos pequeños.

En la figura 5.9 se muestran los valores obtenidos de la rugosidad (RMS*) en función

*Root Mean Square (RMS) es el cálculo de la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de cada valor de rugosidad.

de la concentración de Ga^{3+} , en donde se puede observar una disminución de RMS en las muestras impurificadas respecto a la muestra ZnO. Comparando con la figura 5.7, ambas gráficas presentan la misma tendencia, es decir, la disminución en los valores de RMS de las muestras concuerda con los resultados obtenidos por XRD y puede ser atribuida a la disminución de TG.

5.2.3 Absorción Óptica

En la figura 5.10 se muestran los espectros de transmitancia óptica medidos en el intervalo de 300 a 800 nm para las películas presentadas en la tabla 4.4. Todas las películas muestran un abrupto borde de absorción en la región UV y este borde ligeramente cambia a longitudes de onda más cortas, es decir tiene un corrimiento al azul (mayores energías), cuando el impurificante Ga^{3+} está presente en las películas delgadas de ZnO. La muestra que presenta la menor transmitancia promedio (75% de 500-700 nm) en comparación con las muestras impurificadas, es la que corresponde al ZnO. En el caso de las muestras de GZO, todas tienen mayor transparencia que la muestra de ZnO. Sin embargo, la muestra que corresponde a una impurificación del 4% at. tiene el valor promedio mas bajo de transmitancia con respecto al resto de la muestras impurificadas. Por otro lado, las muestras con una concentración del 1 y 3 % at. exhiben los mayores porcentajes de transmitancia con valores promedio del 83 y 81 % (500 a 700 nm), respectivamente. La muestra del 1% at. presenta el mejor valor de transmitancia entre las muestras impurificadas con un incremento del 17.3% por encima de la película de ZnO en el intervalo de 500 a 700 nm.

Con estos espectros de transmitancia se determinó el ancho de banda prohibida a través de la fórmula de Tauc (ecuación 3.12). En la figura 5.11 se muestran los valores calculados para películas de ZnO y GZO a diferentes concentraciones. Conforme la concentración de impurificante varia de 0 a 4 % at., el E_g en general se incrementa de 3.27 a 3.29 eV. El corrimiento al azul del borde de absorción, notado en la figura 5.10, es debido a este incremento de E_g provocado por el aumento de la concentración de impurificante. Este corrimiento probablemente puede deberse al conocido efecto Burstein-Moss [45, 46], el cual se da como consecuencia de un fuerte incremento en

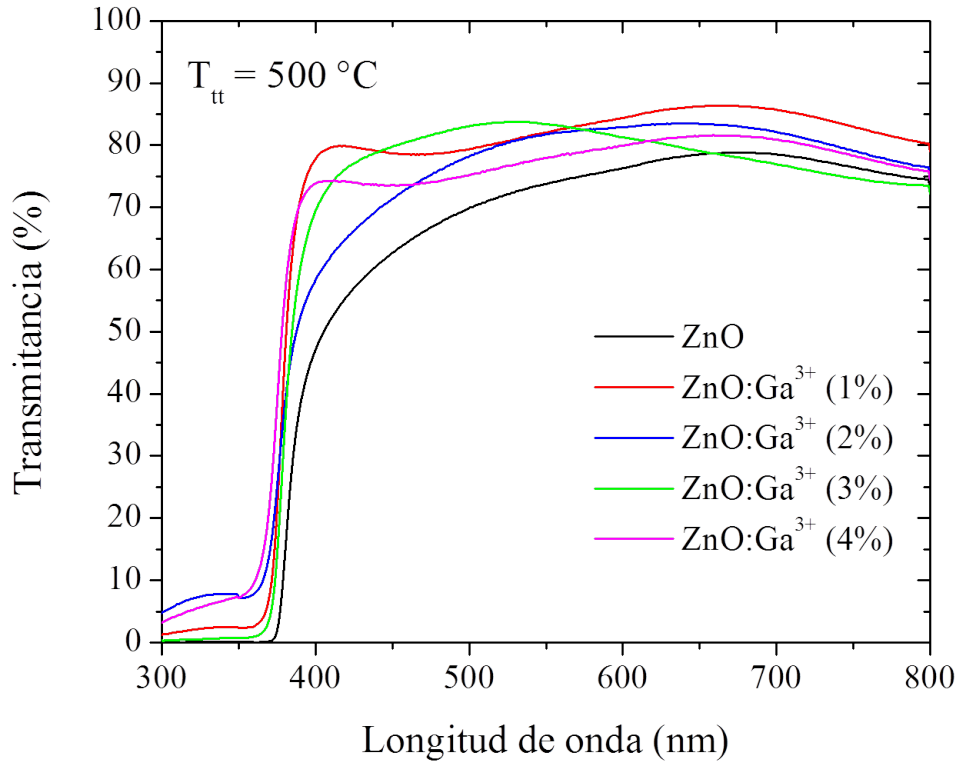


Figura 5.10. Espectros de transmittancia de películas de ZnO y GZO con concentraciones de Ga³⁺ de 1 a 4 % at. sometidas a una T_{tt} de 500 °C.

la concentración de portadores de carga, provocando que los estados más bajos de la banda de conducción sean ocupados. Por el principio de exclusión de Pauli, la excitación dentro de estados ocupados está prohibida [30], por tanto la transición de energía mínima requerida para que un electrón de la banda de valencia alcance un estado desocupado en la banda de conducción aumenta. Como consecuencia de esto, se observa un aumento en el E_g provocado por éste exceso de energía [47].

5.2.4 Resistividad Eléctrica

La resistividad eléctrica para las películas de GZO fue calculada usando el método de dos puntas en un rango de temperatura de 100 a 450 K. La figura 5.12 muestra la

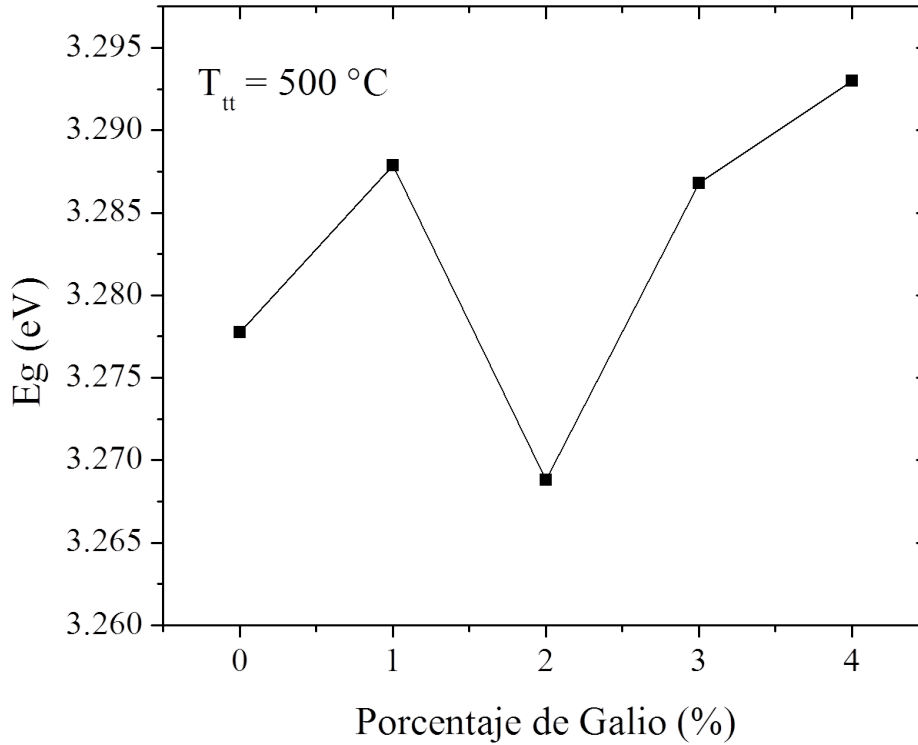


Figura 5.11. Variación del ancho de banda prohibido (E_g) de películas delgadas de GZO como función de la concentración del impurificante.

variación de la resistividad con la temperatura, para las películas de ZnO sin impurificar e impurificadas con 1, 2 y 4 % at. Ga^{3+} . Se observa para las muestras de ZnO, 1 y 4% at. (figura 5.12(a), (b) y (d)) que la resistividad disminuye conforme la temperatura incrementa, indicando el comportamiento semiconductor del material. Sin embargo, para la muestra impurificada con un 2% at. (figura 5.12(c)) existe un cambio en el comportamiento de la resistividad, ésta presenta una transición metal-semiconductor. Primero se observa un decremento de la resistividad con un incremento de temperatura (comportamiento semiconductor) hasta una temperatura de transición (T_c) de 326 K. Mas allá de ésta temperatura la resistividad comienza aumentar conforme la temperatura incrementa, lo que denota un comportamiento metálico.

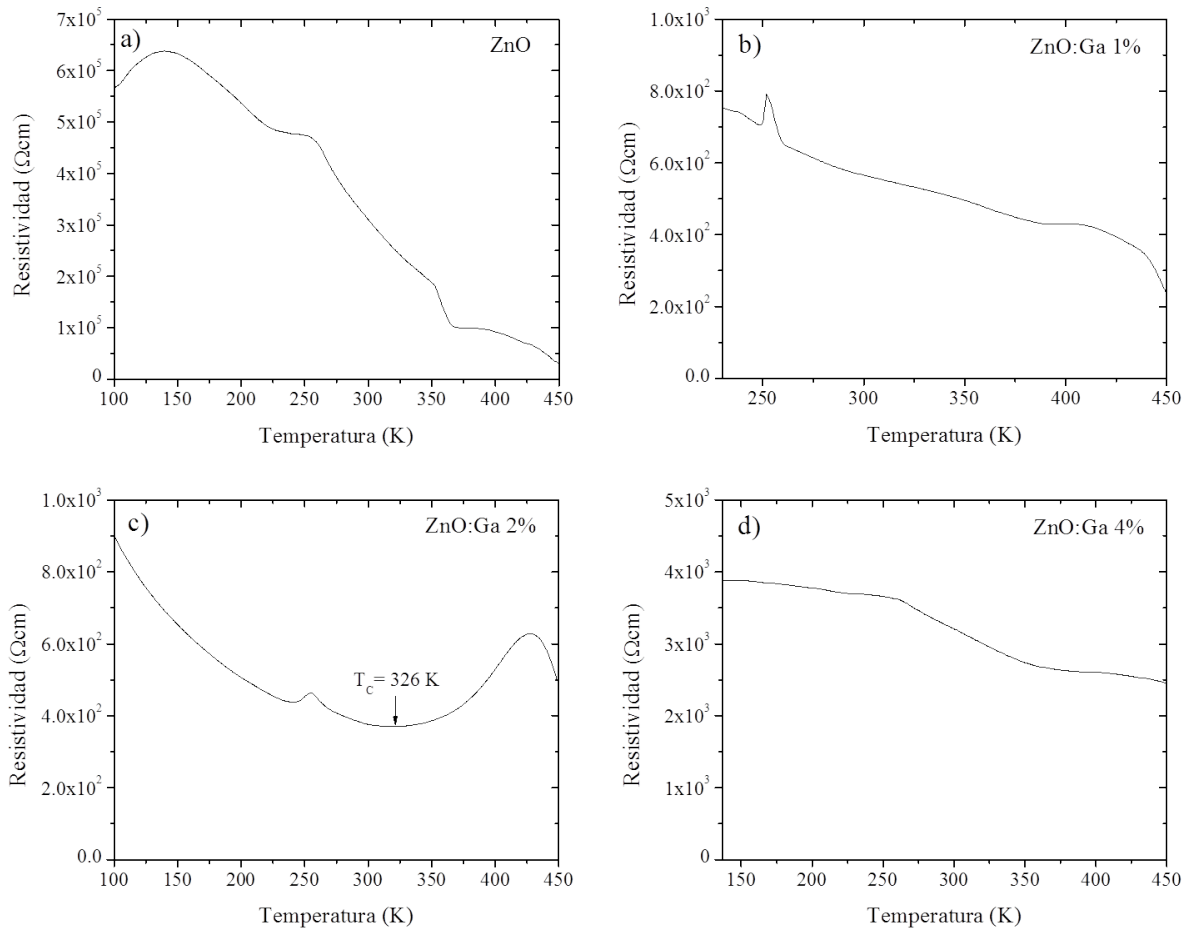


Figura 5.12. Variación de la resistividad en función de la temperatura para las películas delgadas de (a) ZnO; y GZO con concentraciones de Ga³⁺ (b) 1 % at. (c) 2 % at. y (d) 4 % at.

En la figura 5.13 se muestra la resistividad a temperatura ambiente de las películas de ZnO impurificadas con diferentes concentraciones de Ga³⁺. Se observa que la resistividad disminuye hasta tres ordenes de magnitud al incorporar el impurificante en las muestras de 1 a 3 % at. Mientras que la muestra impurificada con 4 % at. presenta un pequeño incremento en su resistividad.

La muestra de ZnO sin impurificar presenta una resistividad de $3.10 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ y el valor más bajo obtenido, muestra de 3 % at., es de $3.04 \times 10^2 \Omega\text{cm}$. Por los resultados presentados en la figura 5.7 sabemos que el TG de las películas de GZO disminuye

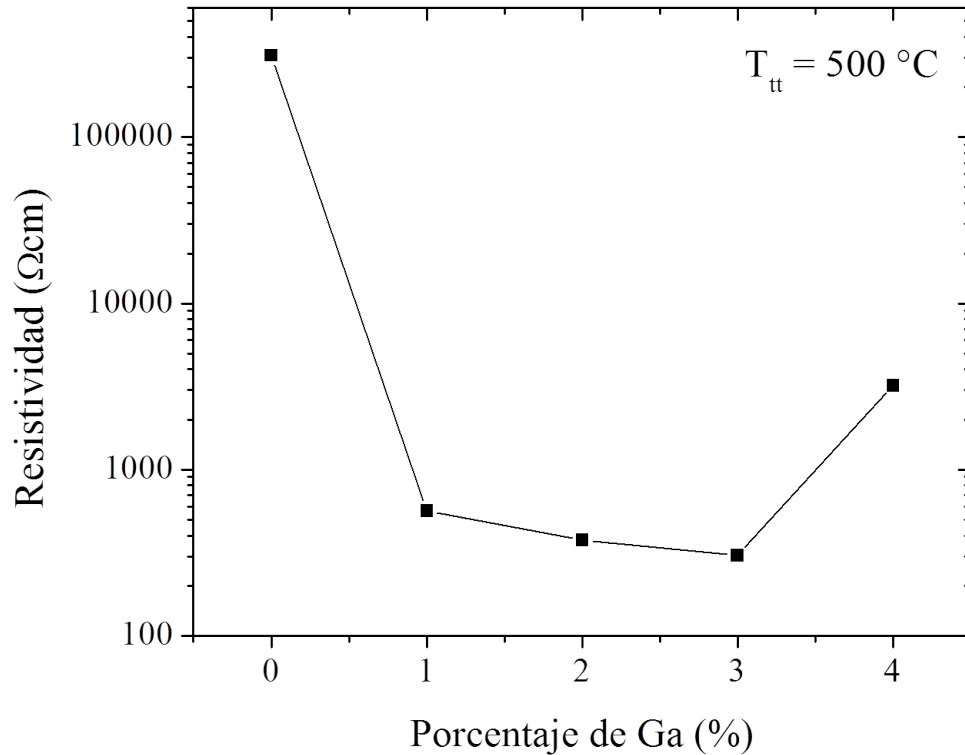


Figura 5.13. Variación de la resistividad de películas delgadas de GZO como función de la concentración de impurificante.

al incrementar la concentración de impurificante lo que indica que puede existir una disminución en la movilidad de los portadores de carga, sin embargo estas reducciones parecen no estar influyendo de manera significativa en la variación de la resistividad, ya que se observa una disminución de ésta en lugar de un aumento. Esta disminución, entonces, puede atribuirse a que, por la ecuación 2.9, se tiene un aumento de la densidad de portadores de carga al incorporar mayor concentración de Ga^{+3} .

Usando la ecuación 3.22 se determinó la energía de activación (E_a) realizando un ajuste lineal de la gráfica mostrada en la figura 5.14, donde se presenta la dependencia de la conductividad eléctrica (σ) respecto de inverso de la temperatura ($\ln \sigma$ vs $1/kT$)

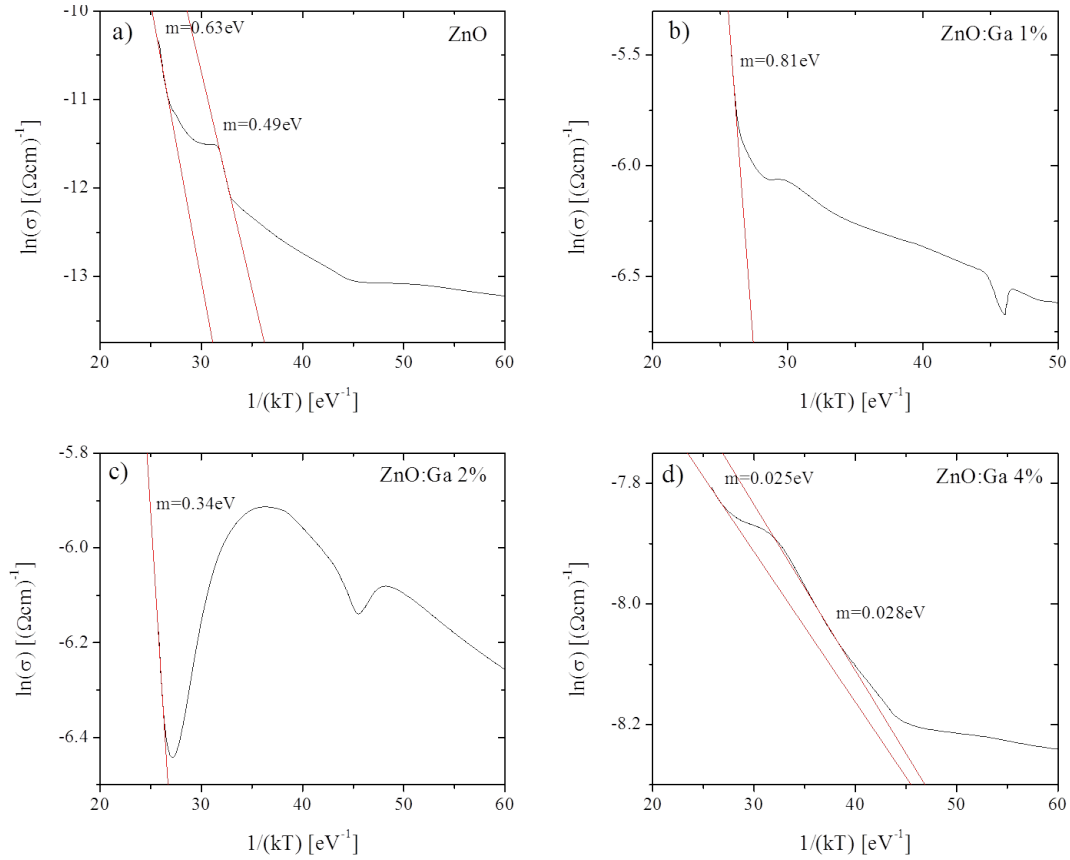


Figura 5.14. Gráfica de $\ln \sigma$ vs $1/kT$ para las películas delgadas de (a) ZnO; y GZO con concentraciones de (b) 1 % at. (c) 2 % at. y (d) 4 % at. El ajuste lineal observado ha sido dibujado para mostrar la conducción vía activación térmica.

para las películas de GZO. Se han realizado diferentes ajustes lineales de los datos experimentales en la región de altas y medias temperaturas, en las cuatro gráficas se observa que la curva $\ln \sigma$ vs $1/kT$ se desvía del ajuste lineal a bajas temperaturas. Esto muestra que el mecanismo de conducción dominante en el rango de altas temperaturas podría ser el de activación térmica. Para la muestra de ZnO (0 % at.) se realizaron dos ajustes lineales obteniendo E_a de 0.49 eV y 0.63 eV en las regiones de 354-365 K y 432-450 K, respectivamente. Mientras, para la muestra impurificada con 1% at. se obtuvo un valor de 0.81 eV (441-450 K) y para la de 2% at. el valor fue de 0.34 eV (437-450 K). Finalmente para la muestra del 4% at. se obtuvieron E_a de 28 meV (297-332 K) y 25 meV (427-450 K), las cuales están dentro del rango de 25-35 meV, por

tanto estas energías podrían corresponder a las trampas en las fronteras de grano [48]; sugiriendo que el transporte de electrones se ve limitado por el mecanismo de dispersión de fronteras de grano. Lo anterior podría ser un motivo por el cual la resistividad en la muestra de 4% at. aumenta con respecto al resto de las muestras impurificadas.

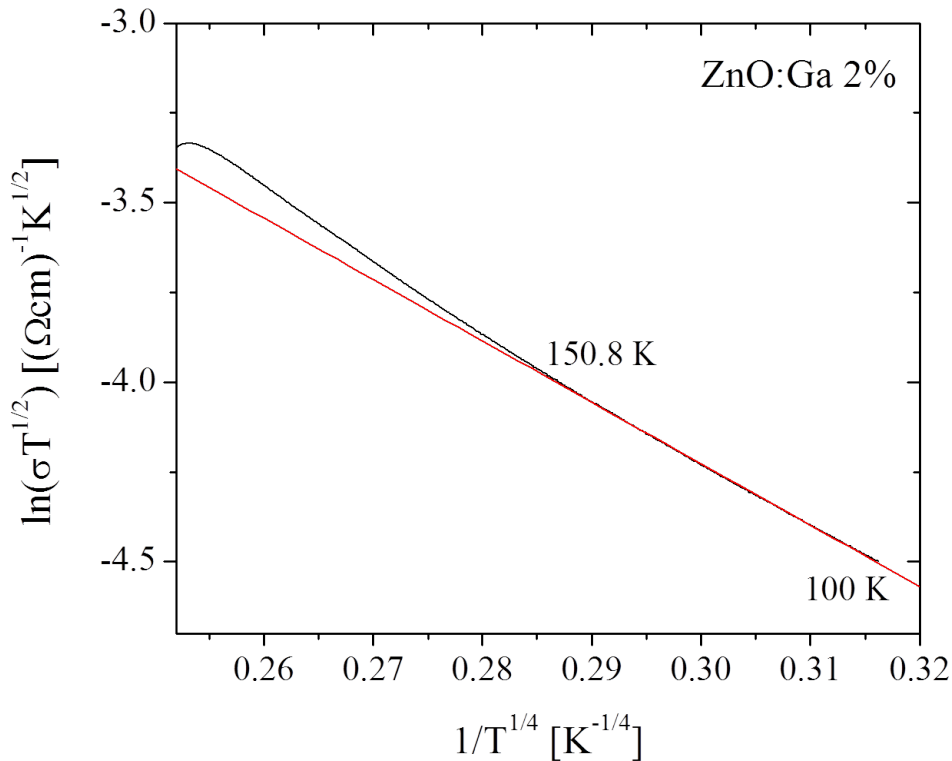


Figura 5.15. Gráfica de $\ln \sigma T^{1/2}$ vs $T^{-1/4}$ para la muestra de 2 % at. El ajuste lineal ha sido dibujado para mostrar la conducción vía salto de rango variable.

A bajas temperaturas los electrones no tienen suficiente energía para saltar de los niveles donadores a la banda de conducción, por esta razón ellos conducen haciendo saltos de un nivel a otro en la banda de impurezas. Para analizar las muestras podemos considerar dos tipos de mecanismo de conducción por salto: salto por vecinos cercanos (por sus siglas en inglés, NNH) y salto de rango variable (por sus siglas en inglés, VRH). Para el mecanismo de conducción VRH la relación de la conductividad con la

temperatura esta dada por [49]:

$$\sigma = \sigma_{h0} e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (5.3)$$

Con la finalidad de ver la posibilidad de VRH en las películas de GZO a bajas temperaturas, en la figura 5.15 se presenta una gráfica de $\ln \sigma T^{1/2}$ vs $T^{-1/4}$ junto con su ajuste lineal para la muestra de 2% at. indicando con ésto que el mecanismo de conducción dominante a bajas temperaturas para esta muestra es el de salto de rango variable (VRH) en el intervalo de 151-100 K.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

El objetivo planteado se cumplió ya que se lograron crecer películas de GZO sobre sustratos de vidrio portaobjetos por la técnica sol-gel usando el método de inmersión-remoción. Se estudió la influencia del tratamiento térmico y de la incorporación Ga^{3+} sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas.

6.1 Películas de $\text{ZnO}:\text{Ga}^{3+}$ sometidas a T_{tt} de 400, 450 y 500 °C

- Los análisis por XRD muestran que las películas sin tratamientos térmicos fueron amorfas y al ser sometidas a éstos resultaron ser policristalinas, exhibiendo una estructura hexagonal tipo wurtzita. Las películas de ZnO resultaron con mayor grado de cristalinidad, mostrando una orientación preferencial en dirección del plano (002).
- Al aumentar la temperatura se observó una mejora en la estructura, se modifica la intensidad y posición de los picos principales correspondientes a los planos de difracción (100), (002) y (101).
- La distancia interplanar y el parámetro de red c aumentan al incrementar la temperatura, lo cual puede atribuirse a la presencia de esfuerzos de tensión en la

estructura del ZnO provocados por la diferencia en los coeficientes de expansión entre el substrato y el material.

- En todas las muestras se observa que al aumentar la temperatura, los valores de E_g disminuyen, lo cual puede ser atribuido al aumento del parámetro de red c o a la disminución de defectos producto de la recristalinización del material.
- En general, la temperatura de tratamiento térmico con la que se obtiene un crecimiento en la dirección del plano (002) por parte de las tres series A, B y C así como los mejores valores transmitancia es a 500 °C.

6.2 Películas de ZnO:Ga³⁺ sometidas a T_{tt} de 500 °C

- De los resultados de XRD se nota que la incorporación de Ga³⁺ a bajas concentraciones provoca una modificación estructural favoreciendo el crecimiento en la dirección de los planos (100) y (101)
- También se observó que al ir aumentando el contenido de Ga³⁺ se provoca una disminución en la cristalinidad debido a que el ancho medio de los picos va aumentando, lo que conlleva que el tamaño de grano del material disminuya.
- Mediante AFM se pudo observar una disminución del tamaño de los aglomerados y de la rugosidad a mayor incorporación de Ga³⁺.
- Por espectroscopia UV-vis se observó que la impurificación del ZnO con Ga³⁺ favorece un incremento en los porcentajes de transmitancia.
- Los valores calculados para el E_g presentan un corrimiento hacia azul lo que posiblemente se deba al efecto Burstein-Moss, el cual se encuentra relacionado con el incremento en la densidad de portadores de carga en los materiales.
- Del estudio de la dependencia de la resistividad respecto de la temperatura para las películas de GZO se obtuvo un comportamiento semiconductor para las muestras de 0, 1 y 4 % at. Mientras que la muestra de 2% at presentó una transición metal-semiconductor.

- En lo referente al mecanismo de conducción es diferente en las regiones de altas y bajas temperaturas. En la región de altas temperaturas las muestras de 0, 1, 2 y 4 % at. mostraron una conducción aparentemente dominante por activación térmica mientras que en el rango de bajas temperaturas para la muestra de 2% at. el mecanismo de salto de rango variable pareciera dominante.
- En cuanto a la resistividad a temperatura ambiente, se logró disminuir en tres órdenes de magnitud con la incorporación de Ga^{3+} , desde de $10^5\Omega\text{cm}$ para el ZnO hasta $10^2\Omega\text{cm}$ para las muestras impurificadas.
- Finalmente, la película de GZO que exhiben el mejor comportamiento es la muestra de 1% at. Ga^{3+} con una transmitancia promedio del 83% y una resistividad de $5.66 \times 10^2\Omega\text{cm}$.

6.3 Trabajo a futuro

Este trabajo de tesis es un punto de partida para seguir investigando las propiedades físicas de las películas de GZO para su posible utilización como TCO. Si bien se alcanzaron transmitancias alrededor del 80% y se logró reducir la resistividad hasta en tres órdenes de magnitud, aún hace falta mejorar. Por lo tanto el trabajo a futuro es:

- Hacer un estudio de la variación de la resistividad en función del número de recubrimientos de las películas de GZO.
- En base a que las resistividades que se obtuvieron para la muestras de 1, 2 y 3 % at. estan en el mismo orden de $10^2\Omega\text{cm}$ y que, además la muestra que presentó una mayor valor de transmitancia fue la de 1% at. de Ga^{3+} se realizarán crecimientos de películas delgadas con concentraciones del impurificante alrededor de 1% at. de Ga^{3+} .
- Someter las películas de GZO a tratamientos térmicos en atmósfera inerte de nitrógeno.

REFERENCIAS

- [1] C. J. Brinker and G. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Ed. Academic Press.
- [2] H. Morkoç and U. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Ed. John Wiley and Sons, 2009.
- [3] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna: conceptos básicos*. Ed. Agilent Technologies, 2000.
- [4] J. P. McKelvey, *Solid state and semiconductor physics*. Ed. Robert E. Krieger Publishing Company.
- [5] C. A. Wert and R. M. Thomson, *Física de los Sólidos*. Ed. Ediciones del Castillo, 1967.
- [6] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Ed. Dover Publications, 1975.
- [7] C. Vera, S. Maioco, N. Rajchenberg, and R. Aragón, “Influencia de la granulometría en la síntesis de cerámicos AZO,” *Ibersensor*, Vol. octubre, pp. 16–19, 2012.
- [8] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Ed. John Wiley and Sons Ltd, 2003.
- [9] S. N. Alamri and A. W. Brinkman, “The effect of the transparent conductive oxide on the performance of thin film CdS/CdTe solar cells,” *J. Phys. D: Appl. Phys*, Vol. 33, 2000.

- [10] T. Minami, "Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes," *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 5822–5828, 2008.
- [11] C. H. Bhosale, A. V. Kambale, A. V. Kokate, and K. Y. Rajpure, "Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films," *Mater. Sci. Eng.*, Vol. B 122, pp. 67–71, 2005.
- [12] D. E. of the European parliament and of the council, "On the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment," *Official Journal of the European Union*, 2011.
- [13] G. A. Hirata, J. McKittrick, J. Siqueiros, O. A. Lopez, T. Cheeks, O. Contreras, and J. Y. Yi, "High transmittance-low resistivity ZnO:Ga films by laser ablation," *J. Vac. Sci. Technol*, Vol. A 14(3), pp. 791–794, 1996.
- [14] S. H. Jeong, B. N. Park, D. G. Yoo, and J. H. Boo, "Al-ZnO thin films as transparent conductive oxides: synthesis, characterization, and application tests," *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 5(3), pp. 622–625, 2007.
- [15] G. K. Paul and S. K. Sen, "Sol-gel preparation, characterization and studies on electrical and thermoelectrical properties of gallium doped zinc oxide films," *Mater. Lett*, Vol. 57, pp. 742–746, 2002.
- [16] K. Y. Cheong, N. Muti, and S. R. Ramanan, "Sol-gel preparation, characterization and studies on electrical and thermoelectrical properties of gallium doped zinc oxide films," *Mater. Lett*, Vol. 410, pp. 142–146, 2002.
- [17] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. CRC Press, 84th ed., 2003.
- [18] R. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedov, and R. A. Rabadanov, "Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD," *Thin Solid Films*, Vol. 260, pp. 19–20, 1995.

- [19] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M. Costa, and R. Martins, "Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, Vol. 427 (1-2), pp. 401–405, 2003.
- [20] O. Tari, A. Aronne, M. L. Addonizio, S. Daliento, E. Fanelli, and P. Pernice, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: a critical approach," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 105, pp. 179–186, 2012.
- [21] C. Sánchez, A. M., J. E. Rodríguez, A. Gomez, M. Hernandez, C. Paucar, E. Baca, and O. Moran, "On the optical and structural properties of ZnO thin films synthesized by a sol-gel technique," *Revista Colombiana de Física*, Vol. 41, 2009.
- [22] H. Li, J. Wang, H. Liu, H. Zhang, and X. Li, "Zinc oxide films prepared by sol-gel method," *J. Cryst. Growth*, Vol. 275, pp. 943–946, 2005.
- [23] M. L. R. Cervantes, *Diseño y síntesis a medida mediante el método de sol-gel*. Ed. UNED.
- [24] L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, Vol. 90, pp. 33–72, 1990.
- [25] E. Nieto, F. Fernandez, P. Duran, and C. Moure, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones," *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, Vol. 33 (5), pp. 245–258, 1994.
- [26] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating," *Thin Solid Films*, Vol. 201, pp. 97–108, 1991.
- [27] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Ed. John Wiley and Sons, 7th ed., 1996.
- [28] J. William D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Ed. Reverté, 2003.
- [29] C. R. Brundle, C. A. E. Jr., and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin film*. Ed. Butterworth-Heinemann, 1992.

- [30] R. A. Serway, C. J. Moses, and C. A. Moyer, *Física Moderna*. Ed. Cengage Learning, 3ra ed., 2006.
- [31] J. William D. Callister, *Materials science and engineering : an introduction*. Ed. John Wiley and Sons, 7th ed., 2007.
- [32] Landolt-Börnstein, *Semiconductors: II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Vol. subvolumen B. Ed. Springer, 1999.
- [33] E. Hecht, *Optics*. Ed. Addison Wesley, 4th ed., 2002.
- [34] H. Bubert and H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis: principles, instrumentation, applications*. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [35] M. C. R. González and J. Castrellón-Uribe, “Microscopio de Fuerza Atómica,” in *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*.
- [36] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, and S. K. Sen, “Study of optical properties of some sol-gel derived films of ZnO,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 71, pp. 103–113, 2002.
- [37] Veeco, *Dektak 150 Surface Profiler*.
- [38] C. I. Z. niga Romero, “Obtención de películas delgadas de $(\text{CdO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$ por la técnica de sol-gel y su caracterización,” Master’s thesis, Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- [39] V. Fathollahi and M. M. Amini, “Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films,” *Materials Letters*, Vol. 50, pp. 235–239, 2001.
- [40] C. Y. Tsay, C. W. Wua, F. S. C. C. M. Lei, and C. K. Lin, “Microstructural and optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol-gel process,” *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp. 1516–1520, 2010.
- [41] “Tarjeta de difracción de polvos, PDF 75-0576 (hexagonal, ZnO),”

- [42] C. Y. Tsay, K. S. Fan, S. H. Chen, and C. H. Tsai, "Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, Vol. 495, pp. 126–130, 2010.
- [43] H. C. Ong, A. X. E. Zhu, and G. T. Du, "Dependence of the excitonic transition energies and mosaicity on residual strain in ZnO thin films," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, p. 941, 2002.
- [44] G. K. Paul and S. K. Sen, "Optical properties of some sol-gel derived gallium-doped ZnO films," *Mater. Lett.*, Vol. 57, pp. 959–963, 2002.
- [45] C. E. Kim, P. Moon, S. Kim, J. M. Myoung, H. W. Jang, J. Bang, and I. Yun, "Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films," *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 6304–6307, 2010.
- [46] M. Girtan, M. Socol, B. Pattier, M. Sylla, and A. Stanculescu, "On the structural, morphological, optical and electrical properties of sol-gel deposited ZnO:In films," *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp. 573–577, 2010.
- [47] J. M. Amenedo, *Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2012.
- [48] J. J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, and C. A. Wolden, "Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:Ga films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 473, pp. 35–40, 2005.
- [49] R. Kumar and N. Khare, "Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films," *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 1302–1307, 2008.

ANEXOS

Este trabajo de tesis ha sido presentando en:

- En el 2° Encuentro de jóvenes Investigadores del Estado de Oaxaca 2014 y será publicado en las memorias in extenso de la Antología del 2° Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Oaxaca 2014.
- En el VI Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales 2015 llevado a cabo en Cd. Juarez, Chihuahua.