



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES**

Estudio de las Propiedades Ópticas, Eléctricas, Estructurales y de Luminiscencia de Películas Delgadas de ZnO para su Potencial Aplicación a Dispositivos Optoelectrónicos

TESIS

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Por:

Jesús Román Martínez Castelo

Hermosillo, Sonora

27 de Enero de 2012

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

La mayor belleza de nuestra ciencia consiste en que al avanzar en ella, ya sea en mayor o en menor grado, en lugar de agotar el tema de investigación, se abren las puertas a conocimientos más abundantes y profundos, desbordantes de belleza y utilidad.

Michael Faraday

Dedicatorias

Dedico este trabajo a mis padres, Román Martínez y Mirna Castelo quienes a pesar de todo siempre me han apoyado en todas mis decisiones ya sean para bien o para mal.

A mis hermanos Aquiles y Jorge que a pesar de nuestras diferencias siempre se han preocupado por mí.

A mi prima Melisa que siempre me ha estado dando ánimos para seguir adelante en lo que hago y aconsejando en todo lo que puede.

A mi sobrino Román Aquiles que acaba de llegar a este mundo y en un futuro sé que me superara.

A mi sobrina Ariadne que a pesar de tener poco tiempo conociéndome siempre se preocupa por mí y el resto de mi familia.

A Mayra la única chica que me ve como ninguna otra me ve.

A mis amigos Mario Acosta, Ramón Borbon, Víctor Burton y familia, Luis Petterson, Javier Moreno, Dainet Berman, Jesús Castillo, Milka Acosta, Javier Caro, Hugo, Jorge, Roberto, Silvia, Alma, Flor, Mayra, Pola, Carmen y Alba por brindarme su amistad, estar con migo en los buenos y malos momentos, prestarme su apoyo cuando lo he necesitado, pero sobre todo por ser mis amigos.

Agradecimientos

A mis maestros por brindarme una parte de su conocimiento y ayudarme a ser una mejor persona.

A todos mis compañeros del DIPM a pesar de todas las diferencias y problemas me han aguantado.

Al Dr. Rodolfo Bernal y Dr. Dainet Berman por su dirección en este trabajo.

A mis sinodales: Dra. Catalina Cruz Vázquez y Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra por sus sugerencias y correcciones hechas a este trabajo.

Al Dr. Mario Farías Sánchez no solo por ser mi sinodal, también por la facilitarme todo lo necesario durante mi estancia para poder terminar este trabajo.

Al Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza por tenerme de inquilino 4 meses en su cubículo y ayudarme a realizar todas las mediciones que fueron necesarias durante mi estancia en el CNyN.

Al MC. Fabián Alonso y Dra. Georgina Navarrete por ayudarme con las mediciones de perfilometría.

Al Ing. Israel Gradilla por su ayuda en las imágenes de SEM y EDS que obtuvimos durante mi estancia en el CNyN.

A CONACYT por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo.

Índice

	<u>Pág.</u>
Lista de Figuras.....	6
Lista de Tablas.....	8
Objetivos.....	9
Resumen.....	10
Introducción.....	11
Capítulo 1 Marco Teórico.....	13
1.1 Teoría de bandas.....	13
1.2 Semiconductores.....	18
1.2.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....	19
1.3 Propiedades Ópticas de los Semiconductores.....	21
1.3.1 Absorción óptica en semiconductores.....	22
1.4 Procesos Luminiscentes.....	24
1.5 El Óxido de Zinc.....	25
1.5.1 Estructura cristalina del ZnO.....	25
1.5.2 Defectos cristalinos en el Óxido de Zinc.....	28
1.5.3 Métodos de depósito de películas delgadas de ZnO.....	29
1.5.3.1 Deposito por Vapor Químico.....	29
1.5.3.2 Sputtering.....	30
1.5.3.3 Depósito por Baño Químico (DBQ).....	30
1.6 Caracterización de películas delgadas.....	34
1.6.1 Características Ópticas.....	34
1.6.1.1 Reflectancia Difusa.....	34
1.6.2 Características estructurales: rayos-X.....	38
1.7 Aplicaciones de las películas delgadas de ZnO.....	39
1.7.1 Transistores de Efecto de Campo (FET).....	39
Capítulo 2 Procedimiento Experimental.....	42
2.1 Síntesis del complejo de $Zn(en)_3SO_4$	42
2.2 Síntesis de las películas y polvo de ZnS.....	42

2.3 Síntesis de las películas de ZnO.....	43
2.4 Fabricación de pastillas de ZnS.....	43
2.5 Síntesis de pastillas de ZnO.....	43
2.6 Caracterización.....	43
Capítulo 3 Resultados y Discusiones.....	46
3.1 Caracterización morfológica superficial (SEM).....	46
3.2 Caracterización Mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	49
3.3 Caracterización Óptica de las películas.....	50
3.4 Obtención del espesor.....	52
3.5 Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X.....	54
3.6 Caracterización Termoluminiscente (TL).....	55
3.7 Caracterización Electrónica.....	60
3.8 Caracterización de Transistores.....	62
Capítulo 4 Conclusiones.....	64
Capítulo 5 Perspectivas y Recomendaciones.....	65
Referencias.....	66

Lista de figuras

Fig.		Pag.
1	Formación de los niveles de energía entre dos átomos.	14
2	Bandas de energía de un material aislante (a), un material semiconductor (b) y un material conductor (c).	17
3	Semiconductor extrínseco tipo p	20
4	Semiconductor extrínseco tipo n	20
5	Espectro electromagnético	21
6	Diagrama de bandas de un semiconductor	22
7	(a) Absorción, (b) Emisión espontánea y (c) Emisión estimulada	22
8	Las 14 redes de Bravais en las cuales podemos agrupar todos los cristales existentes.	27
9	Estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO.	27
10	Ejemplo de los defectos puntuales que aparecen en el ZnO	29
11	Esquema donde se ilustra el fenómeno de reflectancia difusa	35
12	Difracción de Rayos-X en un cristal	38
13	Arreglo experimental para la síntesis de películas y polvo de ZnS	44
14	Horno utilizado para el tratamiento térmico tanto de películas como de pastillas	45
15	Equipo utilizado para la caracterización de TL	45
16	Imágenes de SEM de películas de ZnO de un depósito a) sobre sustratos de silicio y, b) sobre sustrato de vidrio. La barra de escala es de 2µm	47
17	Imágenes de SEM de películas de películas de ZnO de dos depósitos a) sobre sustratos de silicio y, b) sobre sustrato de vidrio. La barra de escala es de 2µm.	48
18	Imagen resultante de EDS de una película de ZnO depositada sobre Silicio	49
19	Comportamiento de Transmitancia promedio para las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de vidrio de 1 depósitos	51
20	Comportamiento de Transmitancia promedio para las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de vidrio de 2 depósitos.	51
21	Gráficas del espesor de las películas de ZnO	53
22	Difractograma de rayos X de una película delgada de ZnO de dos depósitos sobre Vidrio. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de ZnO, <i>Zincite</i>, JCPDS #36-1451	54
23	Evolución de las curvas de brillo con la dosis	56
24	TLI vs Dosis de una pastilla de ZnO	56

25	Desvanecimiento isotérmico de la señal de TL	57
26	TLI vs Tiempo (h) de una pastilla de ZnO	57
27	Desvanecimiento isotérmico de la señal de la señal de TL en el rango de temperatura de 200-400 °C	58
28	TLI vs Tiempo (h) de la pastilla de ZnO en el rango de temperatura de 200-400°C	58
29	Curvas de brillo en ciclos sucesivos de irradiación - lectura de TL de pastillas de ZnO a una dosis de 100 Gy.	59
30	TLI en ciclos sucesivos de irradiación - lectura de TL de pastillas de ZnO a una dosis de 100 Gy	59
31	Gráfica de I-V para película de ZnO de 2 depósitos sobre silicio	60
32	Gráfica de I-V para película de ZnO de 2 depósitos sobre vidrio	61
33	Esquema de un transistor MOSFET de película delgada de ZnO por el método DBQ	62
34	Familia de curvas de I-V para un transistor de película de ZnO	63

Lista de Tablas

Tabla		Pág.
1	Relación entre el Band Gap, la Transmitancia y el numero de depósitos	50
2	Relación entre el Band Gap, la Transmitancia, el numero de depósitos y espesor	52

Objetivos

Objetivo General

- **Llevar a cabo una investigación de las propiedades de termoluminiscencia de polvo de ZnO, y de las características estructurales, eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO obtenidos mediante tratamiento térmico de películas y polvo de ZnS, por el método de Depósito por Baño Químico, con aplicaciones en transistores, detectores y dosímetros de radiación ionizante.**

Objetivos Particulares

- **Fabricar polvo y películas de ZnO a partir del tratamiento térmico de ZnS obtenido en atmósfera de oxígeno.**
- **Evaluar el potencial uso del polvo de ZnO como detector y dosímetro termoluminiscente de radiación ionizante.**
- **Caracterizar estructural y morfológicamente las películas y el polvo de ZnO.**
- **Llevar a cabo la caracterización eléctrica de las películas delgadas de ZnO realizando mediciones de I-V.**
- **Fabricar un transistor para evaluar las posibilidades de aplicación de las películas delgadas de ZnO en pantallas planas.**

Resumen

Se sintetizaron películas delgadas de ZnO mediante el método de Depósito por Baño Químico sobre sustratos de vidrio o de silicio. A estas películas se les realizó caracterización óptica, morfológica, estructural y eléctrica, encontrándose que presentan una alta transparencia, lo que las hace de interés en aplicaciones de electrónica y optoelectrónica transparente y, como se obtienen a bajas temperaturas, pueden depositarse sobre sustratos flexibles. Se encontraron valores entre 3.35 y 3.37 eV para el ancho de banda prohibida. Estos valores son cercanos a los reportados en la literatura. Las películas obtenidas, que resultaron ser altamente resistivas, presentaron espesores del orden de 100 nm. No se caracterizaron mediante difracción de rayos X debido a su reducido espesor.

Las pastillas de ZnO exhiben curvas de brillo con 2 máximos, con el segundo a una temperatura adecuada para aplicación en dosimetría, mostrando una respuesta lineal con la dosis de hasta 1 kGy. A dosis mayores la respuesta es superlineal. Las pruebas de reusabilidad mostraron que la termoluminiscencia se mantiene muy estable.

En la fabricación del dispositivo electrónico con ellas se decidió probar hacer un transistor, donde se logra ver el efecto de campo típico de transistores MOSFET. Sin embargo solo se lograron corrientes del orden de 10^{-12} Amperes, con lo cual podemos concluir que estamos en condiciones de empezar a aplicar estas películas a la fabricación de Transistores. Sin embargo aun es necesario mejorar las películas, aumentando su espesor y mejorar la estructura propuesta para desarrollar transistores que puedan ser utilizados en aplicaciones prácticas. Se logró la fabricación de Transistores de Efecto de Campo.

Introducción

El gran avance de científico y tecnológico de los últimos años ha permitido el desarrollo y la fabricación de nuevos materiales para las diferentes aplicaciones que son requeridas en la industria. Gracias a estos avances, hoy en día se pueden obtener materiales en diferentes formas, como películas delgadas con características bien definidas para diferentes aplicaciones y materiales en forma de polvos con propiedades plásticas adecuadas para poder comprimirlo y fabricar muestras en forma de pastillas.

Desde hace muchas décadas existe el interés por desarrollar dispositivos electrónicos con características físicas sobresalientes entre las que podemos mencionar propiedades electroópticas, piezoeléctricas y termoeléctricas; para el desarrollo de estos dispositivos se ha experimentado con diversidad de semiconductores elementales como el Silicio (Si) y el Germanio (Ge), así como con materiales compuestos, entre lo que podemos mencionar al arsenuro de galio (GaAs), nitruro de galio (GaN) y sus derivados. Los materiales que usualmente se han empleado como conductores y semiconductores transparentes son los óxidos semiconductores, en virtud de que son materiales con brecha de energía prohibida suficientemente grande (> 3.1 eV) y cuyas propiedades de transporte eléctrico pueden controlarse adecuadamente. Los materiales que han sido más ampliamente estudiados son los óxidos de estaño e indio [1, 2]. Un material que ha despertado un gran interés como semiconductor transparente es el óxido de zinc. Esto se debe a que el ZnO es un óxido semiconductor de banda ancha ($E_g \sim 3.37$ eV) y su conductividad (tipo-n) se puede variar en un intervalo muy amplio. Además, el ZnO presenta una combinación única de propiedades electrónicas, ópticas y piezoeléctricas [3, 4].

Las propiedades luminiscentes, eléctricas y optoelectrónicas de un material dependen en gran medida del método de síntesis, tamaño del cristal, estructura, y probablemente el más importante, del contenido de defectos de volumen y de superficie [5], la luminiscencia es una propiedad importante de un material debido a que da información sobre defectos y posibles vías de relajación de estados excitados [6]. Una técnica luminiscente muy sensible a la presencia de trampas o defectos en un material es la termoluminiscencia (TL), la dosimetría termoluminiscente es uno de los usos más comunes de la TL ya que permite estimar la dosis de radiación a la cual fue expuesto un material aislante o semiconductor [7]. Actualmente, la búsqueda de nuevos materiales que puedan

cumplir con el mayor número de características adecuadas para aplicarse como detectores y dosímetros de radiación es la finalidad de muchas investigaciones. Hoy en día, se cuenta con algunos materiales patentados utilizados como dosímetros. Sin embargo, algunos no son útiles para diversos tipos de radiación ionizante, o para el tiempo que estos materiales pueden mantener guardada la información. Se ha reportado que óxido de zinc presenta emisión termoluminiscente al ser expuesto a algunas fuentes de radiación [8]. Sin embargo, a pesar de esto, no se encuentra en la literatura prueba del interés en el ZnO para fines dosimétricos como se puede encontrar en otros materiales con menos dureza a la radiación, y aún es escaso el número de trabajos que se refieren al estudio de sus propiedades termoluminiscentes [9, 10, 11].

Por otro lado, las películas delgadas semiconductoras de óxidos metálicos son consideradas como buenas películas conductoras y transparentes y tienen aplicaciones potenciales, tales como diodos emisores de luz ultravioleta (UV), detectores UV, así como en otros dispositivos electrónicos gracias a sus propiedades eléctricas y ópticas. En la actualidad existen pocos reportes sobre la aplicación de ZnO en dispositivos TFT. Los transistores de película delgada (TFT) de ZnO, han atraído considerablemente la atención debido a sus propiedades superiores que incluyen un ancho band gap, su transparencia y su alta movilidad por el efecto de campo en comparación con los tradicionales a base de silicio. Un gran enfoque de la investigación en estos dispositivos se ha llevado a cabo en la búsqueda de un material dieléctrico para el Gate del transistor, ya que con la inserción de un buen material dieléctrico se pueden mejorar todas las características del dispositivo logrando así un funcionamiento con bajos voltajes de operación [12, 13].

En resumen el óxido de zinc combina ciertas ventajas físicas y comerciales tales como un amplio gap, una estructura electrónica favorable de sus defectos de red, una movilidad electrónica aceptable, alta pureza y bajo costo, facilidad de procesamiento, entre otros factores, que explican su extraordinario éxito en la producción a gran escala de dispositivos optoelectrónicos [14]. Durante el desarrollo de la presente tesis se obtuvieron y caracterizaron películas y polvos de ZnO mediante el tratamiento térmico de películas delgadas y polvos de ZnS sintetizados utilizando el método DBQ, con la finalidad de encontrar las características óptimas que nos permitan aplicarlas al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y detectores de radiación ionizante.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Teoría de bandas

Muchas de las propiedades eléctricas de los sólidos se interpretan en términos de energía, de la misma manera que ocurre en los átomos individuales. Tanto en los sólidos como en los átomos que los componen, los electrones desempeñan un papel fundamental, sólo que, mientras que en los átomos las energías de los electrones están confinadas en niveles discretos, en los sólidos se extienden en bandas de energía. Estas bandas proporcionan el marco conceptual necesario para la discusión de la conducción. En 1928, el físico alemán Arnold Sommerfeld sugirió que los electrones en los metales se encuentran en una disposición cuántica en la que los niveles de baja energía disponibles para los electrones se hallan casi completamente ocupados. En el mismo año, el físico suizo estadounidense Felix Bloch, y más tarde el físico francés Louis Brillouin, aplicaron esta idea en la hoy aceptada “teoría de bandas” para los enlaces en los sólidos.

Cuando dos átomos se colocan lo suficientemente próximos para interactuar dinámicamente, esto es, para que las fuerzas de un átomo influyan sobre el otro, sus niveles de energía se separan (se escinden). La naturaleza de esta separación y la forma en que dependen de su distancia de acercamiento varían de elemento a elemento. En algunos casos los niveles que se han separado pueden entrecruzarse para ciertas distancias interatómicas y separarse de nuevo para otras distancias. Cuando se colocan próximos más de dos átomos idénticos, el proceso de separación de los niveles de energía continúa hasta dar una multitud de niveles, muy próximos entre sí, que forman bandas de energía con las que los electrones atómicos pueden moverse. La situación resultante se puede representar como en la figura 1.

De acuerdo con esta teoría, todo átomo tiene un número limitado de electrones de valencia con los cuales unirse a los átomos vecinos. Por ello se requiere un amplio reparto de electrones entre los átomos individuales. El reparto de electrones se consigue por la superposición de orbitales atómicos de energía equivalente con los átomos adyacentes. Esta superposición va recorriendo toda la muestra del metal, formando amplios orbitales que se extienden por todo el sólido, en vez de pertenecer a átomos concretos. Cada uno de estos orbitales tiene un nivel de energía distinto debido a que los orbitales atómicos de los que proceden, tenían a su vez diferentes niveles de energía. En

esta teoría se dice que los grupos de electrones residen en *bandas*, constituidas por conjuntos de orbitales. Esto significa que los niveles de energía originales para los electrones se modifican de alguna manera. Los orbitales, cuyo número es el mismo que el de los orbitales atómicos, tienen dos electrones cada uno y se van llenando en orden de menor a mayor energía hasta agotar el número de electrones disponibles.

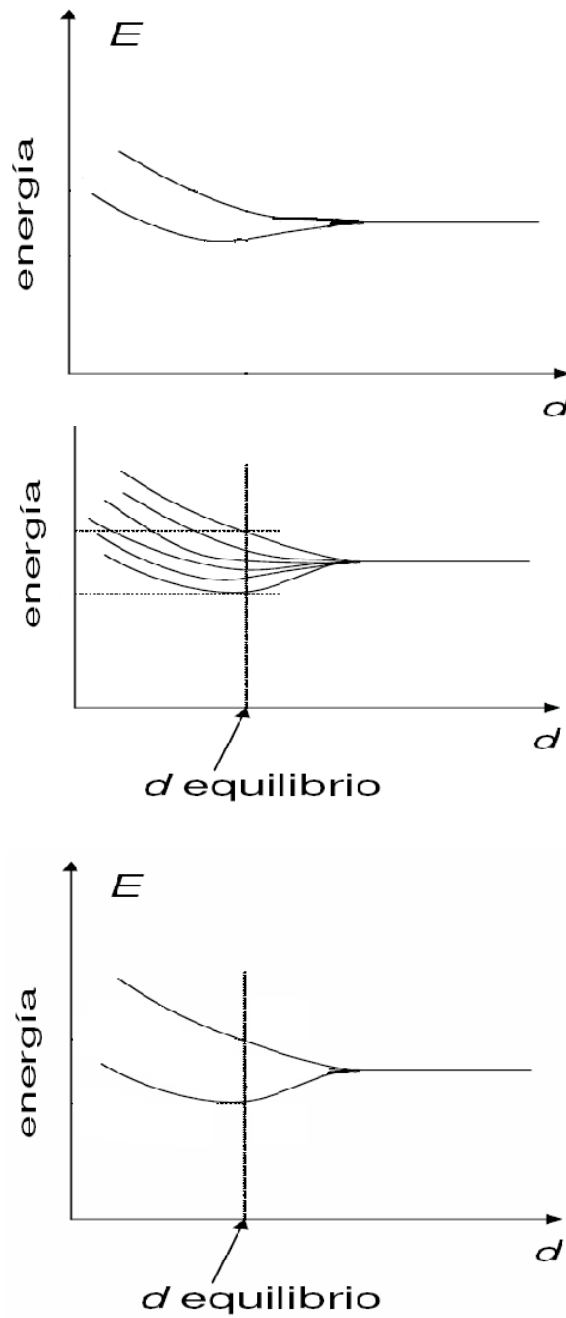


Figura 1.- Formación de los niveles de energía entre dos átomos.

Cada banda tiene un rango de valores de energía, valores que deben poseer los electrones para poder ser parte de esa banda. En algunos metales se dan interrupciones de energía entre las bandas, pues los electrones no poseen ciertos valores de energías. La banda con mayor energía, llamada banda de conducción, no está llena de electrones. La banda que le sigue, denominada banda de valencia, posee a todos los electrones del último nivel energético del átomo, los que participan en los enlaces para la formación de moléculas. Cuando un electrón ubicado en la banda de valencia adquiere energía, éste pasa a la banda superior, que es la de conducción. Una vez ubicado el electrón en la banda de conducción tiene capacidad para transportar energía hacia otros sitios fuera de su átomo padre; aunque en este intento vuelve a perder la energía ganada y “cae” nuevamente a la banda de energía inferior, la de valencia. Entre la banda de valencia y la de conducción existe una banda vacía denominado banda prohibida, en la cual no existen electrones. Esta banda prohibida representa una barrera para que los electrones en la banda de valencia no pasen a la banda de conducción, salvo que adquieran la energía suficiente para superar esa barrera. A partir de la teoría de bandas de energía es que se ha encontrado la explicación del comportamiento diferente de los materiales ante una corriente eléctrica. De ahí que se hace una clasificación de ellos, distinguiendo tres grandes grupos: conductores, aisladores y semiconductores (figura 2).

Supongamos que la última banda en que hay electrones está parcialmente ocupada. Como esta banda la ocupan los electrones de valencia de los átomos. Bajo la acción de un campo eléctrico exterior, los electrones que llenan el nivel próximo al límite de ocupación son acelerados y a pasan a niveles de energía libres más elevados dentro de la misma banda. En el material circula corriente eléctrica. De este modo, los materiales con banda de valencia parcialmente ocupada conducen bien la corriente eléctrica, es decir son metales [15]. En el caso del sodio, la energía de Fermi (E_F), la cual es la energía del nivel más alto ocupado a 0K, está en el centro de la banda. A temperaturas superiores a 0 K, algunos electrones se excitan térmicamente y pasan a niveles por encima de E_F . Así, los electrones son libres para moverse con solo un pequeño campo aplicado en un metal porque hay muchos estados energéticos sin ocupar muy próximos a estados energéticos ocupados [16]. Supongamos que la banda de valencia está ocupada totalmente por electrones, y esta superpuesta con la siguiente banda permitida no ocupada. Si a este cristal se aplica un campo eléctrico exterior, los electrones pasan a los niveles de la banda de conducción y se produce corriente. Este cristal también es metal.

Consideremos ahora el caso en el cual la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y separada ampliamente de la banda de conducción que le sigue. En un material con esta estructura, un campo exterior no puede crear corriente eléctrica, ya que la energía de los electrones no puede variar en la banda llena. Por consiguiente, el material es un dieléctrico [15]. Aunque un aislante posee muchos estados vacantes en la banda de conducción que pueden aceptar electrones, hay tan pocos electrones que realmente ocupan estados de la banda de conducción a temperatura ambiente que la contribución global a la conductividad eléctrica es muy pequeña, lo que resulta en una elevada resistividad en estos materiales [16]. Si la anchura de la banda prohibida es menor a 6 eV, se dice que el material es semiconductor. En los semiconductores, a expensas de la energía térmica, un número de electrones son liberados hacia la banda de conducción. Generalmente, a temperaturas muy bajas todo semiconductor es un buen dieléctrico [15].

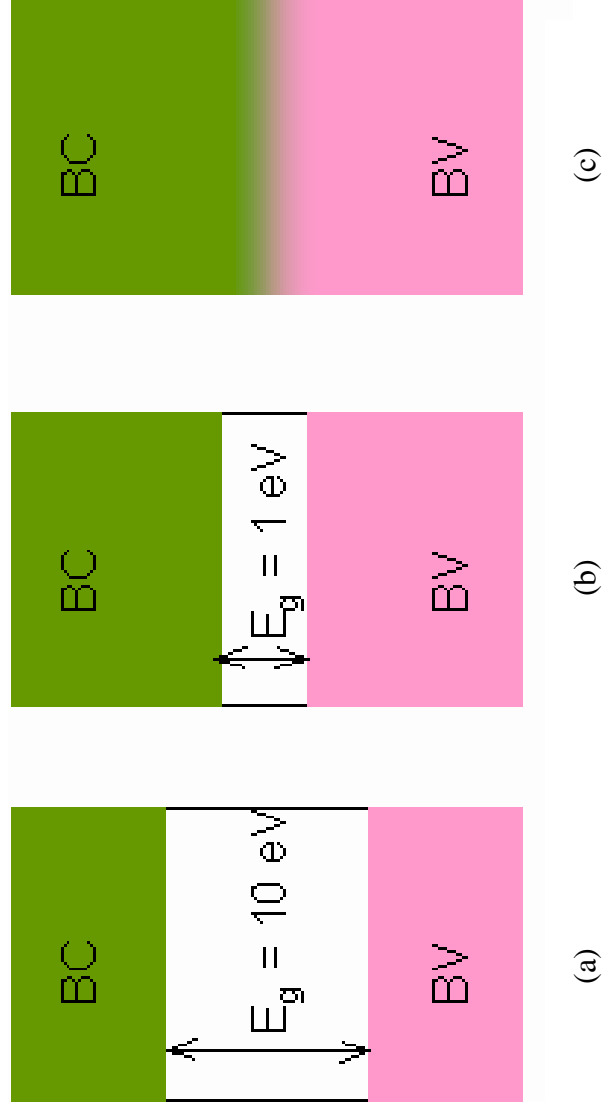


Figura 2.- Bandas de energía de un material aislante (a), un material semiconductor (b) y un material conductor (c).

Debido a que el nivel de Fermi está ubicado aproximadamente a la mitad de la separación de un semiconductor y E_g es pequeña, muchos electrones se excitan térmicamente de la banda de valencia a la banda de conducción. Debido a que en la banda de conducción existen muchos estados vecinos vacíos, la aplicación de una pequeña diferencia de potencial puede aumentar con facilidad la temperatura de los electrones en la banda de conducción, lo que resulta en una corriente moderada. Ya que la excitación térmica a través de la estrecha separación es más probable a altas temperaturas, la conductividad de los semiconductores depende bastante de la temperatura y se incrementa rápidamente con ésta [16].

La estructura de bandas de un semiconductor es fundamental para determinar su potencial aplicación. En consecuencia, un conocimiento exacto de la estructura de bandas es fundamental para que el semiconductor en cuestión se incorpore a la familia de materiales considerados para aplicaciones en dispositivos. Varios enfoques teóricos de diferentes grados de complejidad han sido empleados para el cálculo de la estructura de bandas del ZnO para cada una de sus diferentes fases cristalinas wurzita, y zincblenda. Además, una serie de datos experimentales han sido publicados respecto a la estructura de bandas del ZnO en su fase wurzita [17].

1.2 Semiconductores

Se puede considerar como semiconductor a un material cuyo ancho de banda prohibida es relativamente pequeño (~ 1 eV) [18].

Los semiconductores son el grupo de materiales que tienen una conductividad entre los metales conductores y los aislantes. Estos materiales los podemos clasificar en dos grupos generales: los materiales semiconductores generales, que se encuentran localizados en el grupo IV de la tabla periódica y los materiales semiconductores compuestos, los cuales se forman mediante la combinación de elementos de los grupos III y V.

Los materiales que se consideran semiconductores elementales son el Silicio y el Germanio, los cuales poseen valores de E_g de 1.21 y 0.75 eV respectivamente, a una temperatura de 0 K. Este valor de E_g no puede ser adquirido de manera normal mediante la aplicación de un campo de manera externa, por lo cual la banda de valencia permanece llena, mientras que la banda de conducción permanece vacía, por eso estos dos materiales a bajas temperaturas se comportan como un material

aislante. Al aumentar la temperatura la conductividad aumenta, dado que pertenecen a los semiconductores intrínsecos y, por ello, se comportan como conductores.

1.2.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Un semiconductor intrínseco es aquel que se encuentra de manera pura, es decir, sin ninguna impureza por parte de otro material y que presentará una conductividad nula a bajas temperaturas, pero pueden llegar a ser débilmente conductores a temperatura ambiente, esto debido a que el ancho de su banda prohibida no es muy elevado. Conforme la temperatura aumenta, algunos electrones de valencia adquieren una energía térmica mayor que E_g , y pueden pasar hacia la banda de conducción. En ese momento, se les considera electrones libres en el sentido de que pueden moverse bajo la influencia de cualquier campo aplicado desde el exterior. De esta manera el material que antes se consideraba un aislante pasa a ser un material conductor por esta característica entre los dos estados electrónicos que posee el material se le considera un semiconductor [18, 19].

Los semiconductores extrínsecos son aquellos a los cuales se les ha introducido un elemento contaminante, llamado impureza, por lo general de los grupos III o V de la tabla periódica, los cuales producen un cambio brusco en las propiedades de conducción del material al cual fue agregado, llevando a cabo una disminución de la resistividad del semiconductor extrínseco. La razón para que suceda tal cosa es que el material contaminante es del tipo III (Boro: B, Aluminio: Al, Galio: Ga o Indio: In) y los átomos de dicho material completan solamente 3 enlaces covalentes, quedando un enlace covalente incompleto, que puede ser completado por un electrón de un orbital vecino de un átomo de silicio con una pequeña aportación de energía del entorno. Al llegar a suceder esto se genera una ausencia en el orbital abandonado, la cual se le llama hueco. De esta manera, al impurificar el material con alguno de estos materiales, llamados aceptores, se lleva a cabo la aparición de un hueco por cada uno de los átomos de impureza introducido en el cristal, lo cual lleva a la generación de un material denominado tipo p, como se muestra en la figura 3. En cambio, si el material que es introducido como impureza es del grupo V (Fósforo: P, Arsénico: As o Antimonio: Sb), entonces tenemos un electrón sobrante débilmente ligado, el cual puede llegar a pasar a la banda de conducción y dando como resultado un material del tipo n, como se muestra en la figura 4 [19].

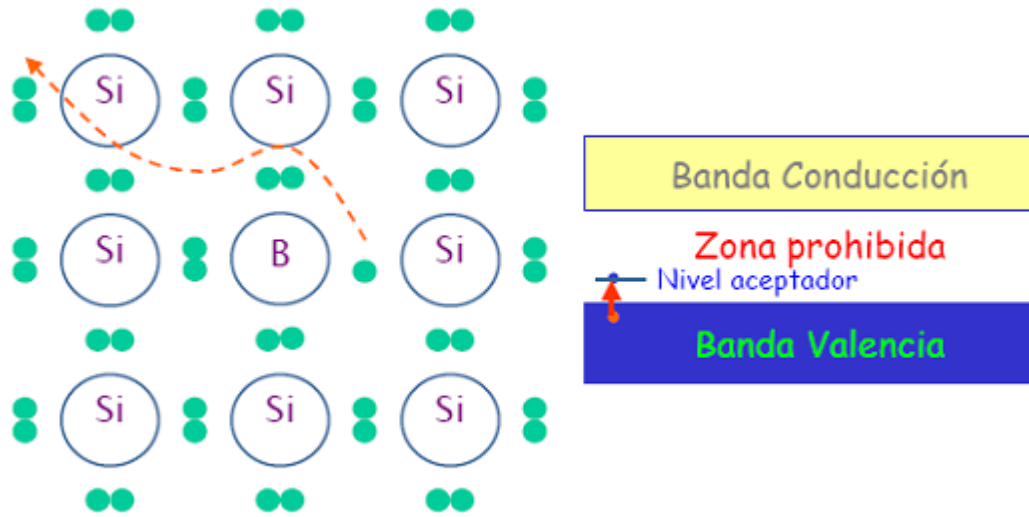


Figura 3.- Semiconductor extrínseco tipo p

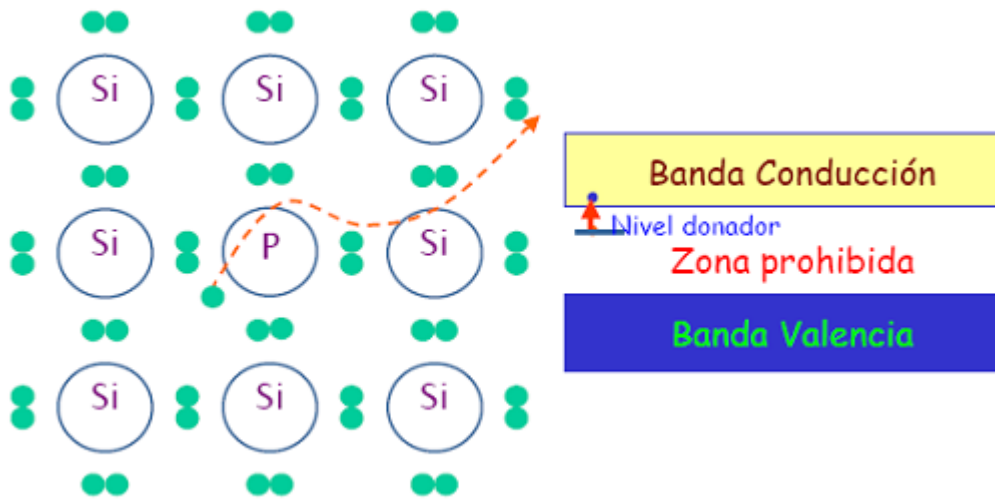


Figura 4.- Semiconductor extrínseco tipo n

1.3 Propiedades Ópticas de los Semiconductores

En la figura 5 se muestra el espectro electromagnético. El ojo humano puede detectar la luz con longitudes de onda aproximadamente entre $0.4 \mu\text{m}$ a $0.7 \mu\text{m}$, lo que se conoce como espectro visible. Las mediciones ópticas usan la porción que comprende desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano basadas en los parámetros de longitud de onda (λ) y energía (E o $\hbar\omega$). La relación entre la longitud de onda y la energía del fotón resultante está dada por [20]:

$$\lambda = \frac{1.24}{\hbar\omega} \quad \text{Ec. 1}$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón en eV y la longitud de onda (λ) está dada en μm .

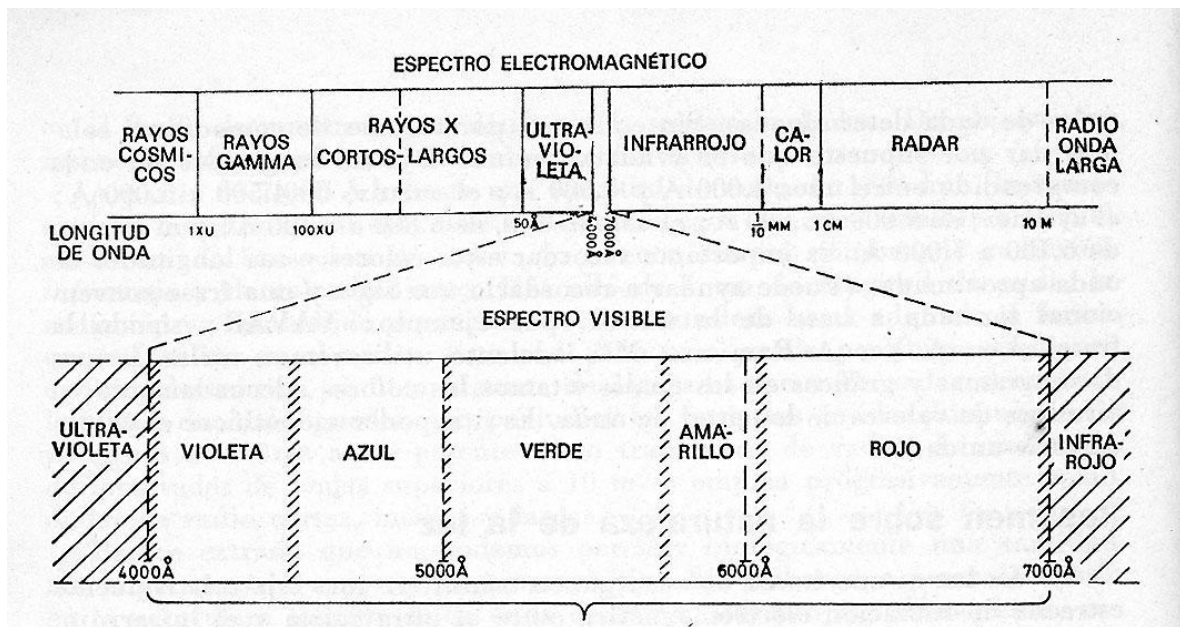


Figura 5.- Espectro electromagnético.

1.3.1 Absorción óptica en los semiconductores

En un semiconductor, los electrones se encuentran en dos bandas de energía, como se muestra en la figura 6, llamadas bandas de valencia y conducción, de la interacción de partículas de carga entre estas dos bandas puede resultar la emisión o absorción de radiación electromagnética [21].

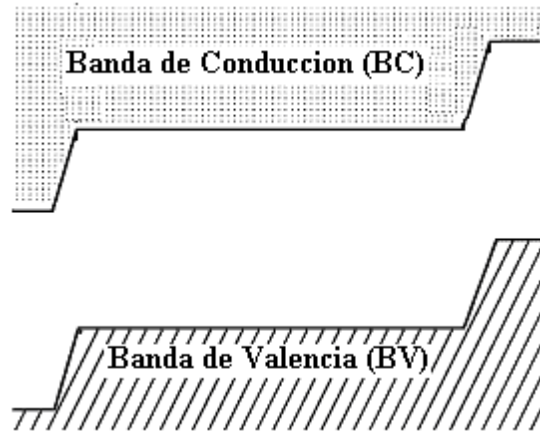


Figura 6.- Diagrama de bandas de un semiconductor.

Cuando un semiconductor es iluminado, los electrones son absorbidos para crear un par electrón-hueco. Un par electrón-hueco se genera cuando un electrón pasa de un estado en reposo a un estado de excitación. La interacción entre un fotón y un electrón permite la generación de tres procesos en un semiconductor, los cuales son la absorción, la emisión espontánea y la emisión estimulada de un fotón, como se muestra en la figura 7 [20, 22]

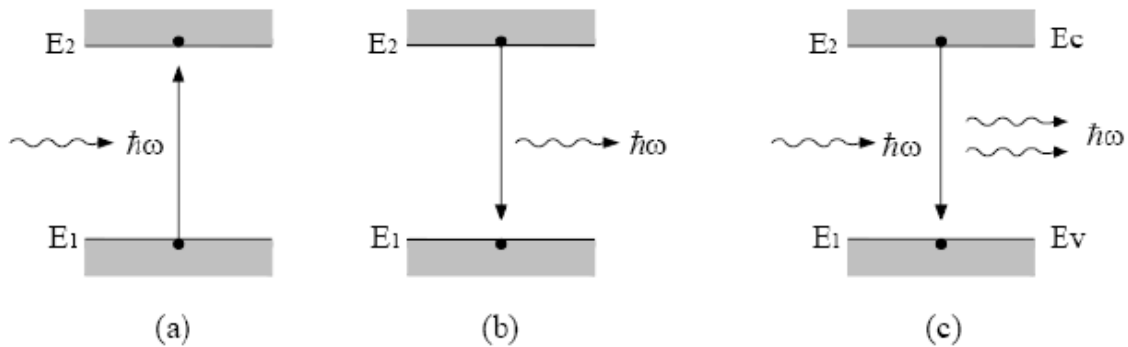


Figura 7.- (a) Absorción, (b) Emisión espontánea y (c) Emisión estimulada.

Absorción. Al hacer incidir luz sobre un semiconductor, si la energía incidente es mayor a la energía de la banda prohibida (E_g) del material, el fotón es absorbido y su energía es transferida a un electrón de la banda de valencia, excitándolo hacia la banda de conducción y generando un par electrón hueco, como se observa en la figura 7a. Si la energía del fotón es menor que la energía E_g del semiconductor, el fotón no es absorbido ya que el material es transparente para longitudes de onda más grandes que:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad \text{Ec. 2}$$

donde λ es la longitud de onda de la luz incidente, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío y E_g es la energía de la banda prohibida del material semiconductor [22, 23].

Para poder calcular la cantidad de luz que es absorbida por un material, primero necesitamos saber la profundidad de penetración de un fotón en dicho material, es decir la distancia a la cual el fotón es absorbido, la cual podemos determinar mediante [22, 23]:

$$x_j = \frac{1}{\alpha} \quad \text{Ec. 3}$$

donde x_j es la profundidad de penetración del fotón y α es el coeficiente de absorción del material. Para conocer la cantidad de luz absorbida por el material se usa la ley de Lambert [21]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x_j) \quad \text{Ec. 4}$$

donde I_0 es la intensidad inicial, x_j es la distancia de penetración y α es el coeficiente de absorción.

Emisión espontánea. Una vez ocurrida la absorción, el estado excitado del átomo es inestable. Después de un corto tiempo y sin ningún estímulo externo, ocurre una transición espontánea de la banda de conducción a la banda de valencia, como se observa en la figura 7b. Estas transiciones pueden ser radiativas o no radiativas. Para semiconductores directos las transiciones radiativas son, usualmente, dominantes, emitiendo fotones con fases y direcciones estadísticamente distribuidas. La razón de emisión espontánea es proporcional a la densidad de estados y a la probabilidad de ocupación [20, 24].

Emisión estimulada. La emisión estimulada es el proceso inverso a la absorción, cuando un fotón con energía E afecta a un electrón mientras está en su estado excitado (banda de conducción), el átomo puede ser estimulado para llevar a cabo una transición a la banda de valencia, como se muestra en la figura 7c. Aquí los fotones son creados viajando con la misma orientación de la fase y dirección de propagación de la onda excitadora. La radiación estimulada es monocromática debido a que cada fotón tiene, precisamente, una energía E y es coherente debido a que todos los fotones emitidos están en fase. Las razones de transición son controladas por la densidad de fotones y las densidades de ocupación de los niveles de energía participantes [20, 24].

1.4 Procesos Luminiscentes

Una emisión luminiscente se presenta cuando ocurre un proceso de recombinación radiactivo y, de acuerdo a la energía que provoca el decaimiento del electrón, se clasifica en [25]:

- **Fotoluminiscencia:** Ocurre cuando un material es excitado con fotones (ya sea luz visible, ultravioleta e infrarroja).
- **Electroluminiscencia:** Este ocurre cuando se excita un material por medio de un campo eléctrico.
- **Catodoluminiscencia:** Ocurre cuando a un material se le aplica un bombardeo de electrones, o un flujo de rayos catódicos.
- **Radioluminiscencia:** Este ocurre cuando se hace incidir en el material partículas de alta energía (alfa, beta).
- **Quimioluminiscencia:** Ocurre cuando la energía que provoca la excitación es derivada de una reacción química.
- **Bioluminiscencia:** Es cuando la reacción química se produce en un organismo vivo.
- **Sonoluminiscencia:** Es cuando el material se excita por medio de ultrasonido.
- **Triboluminiscencia:** Ocurre cuando al material se le aplica algún tipo de presión.

- **Incandescencia:** Ocurre cuando un material se excita térmicamente.
- **Termoluminiscencia:** Es la remoción de los estados excitados por medio de una estimulación térmica.
- **Magnetoluminiscencia:** Ocurre cuando se le aplica un campo magnético al material.

1.5 El Óxido de Zinc

El Óxido de Zinc (ZnO) es un material que se ha estudiado mucho en los últimos años debido a sus propiedades únicas para diferentes aplicaciones. Las propiedades por las que despertó el interés en su estudio son que es un semiconductor ópticamente transparente en la región del visible y en el infrarrojo cercano en el espectro electromagnético, sus propiedades piezoeléctricas y piezo-ópticas, las cuales lo convierten en un material muy atractivo para desarrollar dispositivos aplicables en las áreas de optoelectrónica, telecomunicaciones, comunicaciones mediante fibras ópticas y áreas de ondas acústicas [26]. Más recientemente causó un gran interés por su aplicación en el área de dosimetría debido a su dureza a la radiación de alta energía, su estabilidad ante la luz ultra violeta (UV) y su baja toxicidad [27]. También, debido a su alto nivel de energía de banda prohibida (E_g), el ZnO depositado como película delgada se ha usado como capas de ventana en celdas solares [28].

1.5.1 Estructura cristalina del ZnO

El Óxido de Zinc es un compuesto inorgánico semiconductor que pertenece a la familia II-VI. A temperatura ambiente presenta regularmente una estructura tipo wurzita, que tiene una celda unitaria hexagonal. En esta fase se forman enlaces tetragonales por la interconexión de dos subestructuras de Zn^{2+} y O^{2-} . El átomo de Zinc es rodeado por 4 átomos de Oxígeno y viceversa, este acomodo es típico de los enlaces covalentes sp^3 . El acoplamiento tetraédrico en este enlace da lugar a una simetría polar a lo largo del eje hexagonal. Debido a la diferencia de las electronegatividades del Zinc y del Oxígeno, con 1.65 y 3.44 respectivamente, se presenta una alta ionicidad en los enlaces entre el Zn y el O. Este compuesto también puede presentar estructuras cúbica zincblenda y sal de roca. La estructura de zincblenda del ZnO se puede estabilizar solamente por el crecimiento sobre sustratos cúbicos y la estructura de la sal de roca (NaCl) solo se puede

obtener a presiones relativamente altas.

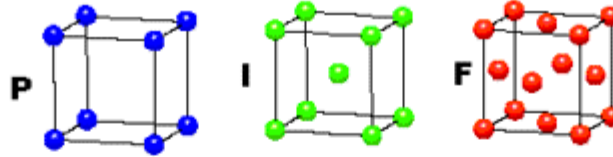
La estructura hexagonal de la celda unitaria del ZnO pertenece a una de las 14 redes de Bravais, en las cuales podemos agrupar todos los cristales existentes, figura 8. Esta celda unitaria tiene parámetros de red, $a = 0.3296$ y $c = 0.52065$ nm, con la razón de $c/a = 8/3 = 1.633$ y pertenece al grupo espacial $P6_3mc$. Una representación de la estructura tipo wurtzita del ZnO se muestra en la figura 9. Esta estructura está compuesta de dos subredes interpretadas de empaquetamiento compacto hexagonal (hcp), cada una de las cuales consiste de un tipo de átomo desplazado con respecto a otro a lo largo del eje c por la cantidad $u = 3/8 = 0.375$ (en lo que sería la estructura wurtzita ideal) en coordenadas fraccionales (u se define como la longitud del enlace paralelo al eje c , en unidades de c). Cada una de las subredes está constituida por 4 átomos por celda unitaria y cada uno de los átomos de una clase (átomos del grupo II) es rodeado por cuatro átomos de la otra clase (grupo VI), o viceversa, que se coordinan en las esquinas de un tetraedro.

En un cristal real del ZnO, la estructura wurtzita se desvía del arreglo ideal, cambiando la razón de la relación entre c y a o el valor de u . Existe una gran correlación entre el cociente de c/a y el parámetro u , siendo así que cuando el cociente entre c y a disminuye, el valor de u aumenta de tal manera que la distancia de los enlaces tetraédricos sigan siendo casi constantes con una distorsión de los ángulos debido a las interacciones polares. Estas longitudes de enlace se dan mediante la siguiente relación:

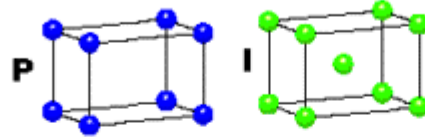
$$U = (1/3)(a^2/c^2) + 1/4 \quad \text{Ec. 5}$$

Gracias a todas estas propiedades los cristales de ZnO son conocidos materiales piezoeléctricos con un alto factor de acoplamiento electromecánico y una baja constante dieléctrica. Debido a estas propiedades piezoeléctricas se emplea para la fabricación de transductores ultrasónicos en las regiones de altas frecuencias.

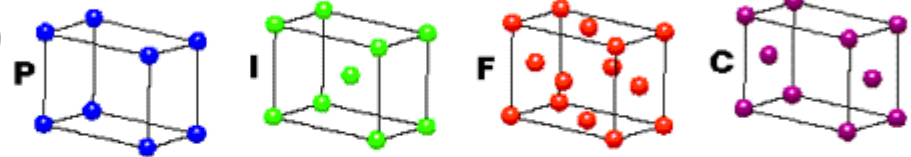
CÚBICO
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



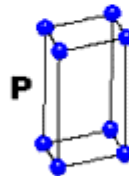
TETRAGONAL
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



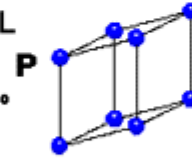
ORTORÓMBICO
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



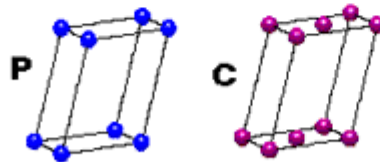
HEXAGONAL
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



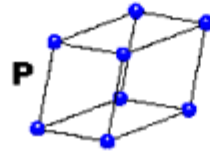
TRIGONAL
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



MONOCLÍNICO
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 120^\circ$



TRICLÍNICO
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Tipos de celdas:

P = Primitiva
 I = Centrada en interior
 F = Centrada en todas las caras
 C = Centrada en dos caras
14 redes de Bravais

Figura 8.- Las 14 redes de Bravais en las cuales podemos agrupar todos los cristales existentes.

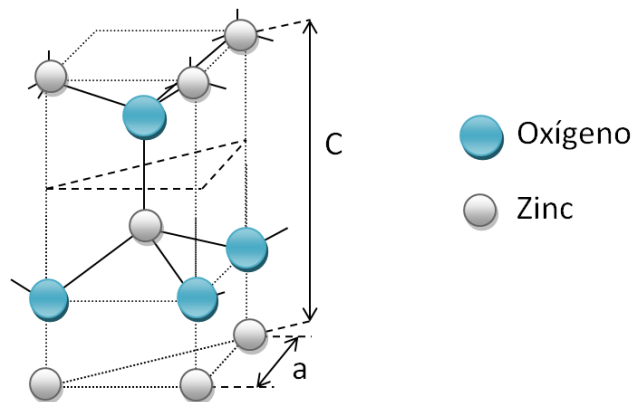


Figura 9.- Estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO.

1.5.2 Defectos cristalinos en el Óxido de Zinc

Para que un cristal se considere perfecto, sus átomos deberían de estar fijos y ubicados en posiciones bien definidas. Pero un cristal real posee imperfecciones que se asocian con las desviaciones estructurales en su arreglo atómico a estas desviaciones se les denominan defectos. Estos defectos desarrollan un papel importante sobre las propiedades eléctricas y optoelectrónicas en diferentes materiales semiconductores [15], como es el caso del ZnO. Estos defectos se pueden clasificar en defectos puntuales y defectos lineales. En el ZnO se presentan defectos puntuales como las vacancias e intersticios, a los cuales se les atribuyen sus propiedades semiconductoras [29]. Así como su propio nombre lo indica, los defectos puntuales se localizan en regiones aisladas del cristal en el que se encuentran. El tamaño de estos defectos en tres dimensiones no supera una o varias distancias interatómicas. Estos defectos pueden ser clasificados en Vacancias, Intersticiales, Sustituciones, Antisitios y Par defecto Frenkel.

Como se ha mencionado, a las características semiconductoras del ZnO se le relacionan con Vacancias, en este caso de átomos de Oxígeno; y átomos Intersticiales, átomos de Zinc para este material [29]. Las Vacancias son la ausencia de un átomo A, mientras que los Intersticiales es cuando un átomo A ocupa un sitio intersticial en el cristal. En la figura 10 podemos ver un ejemplo de estos 2 tipos de defectos.

Los defectos puntuales se crean en la síntesis del material semiconductor, siendo gobernada la formación de ellos por la termodinámica y la cinética de crecimiento. También, para la formación de estos defectos es necesario que se gaste una cantidad de energía considerable, siendo esta energía dependiente de la resistencia mecánica de los enlaces químicos y es proporcional a la energía de enlace del cristal. Usualmente, el proceso de síntesis del ZnO conduce a la formación de un material tipo n, esto debido al exceso de átomos de Zinc en la red. Esto es equivalente al exceso de vacancias de átomos de Oxígeno. Gracias al exceso de átomos de Zinc, el ZnO es un material no estequiométrico, haciendo que ambos defectos actúen como donadores [30].

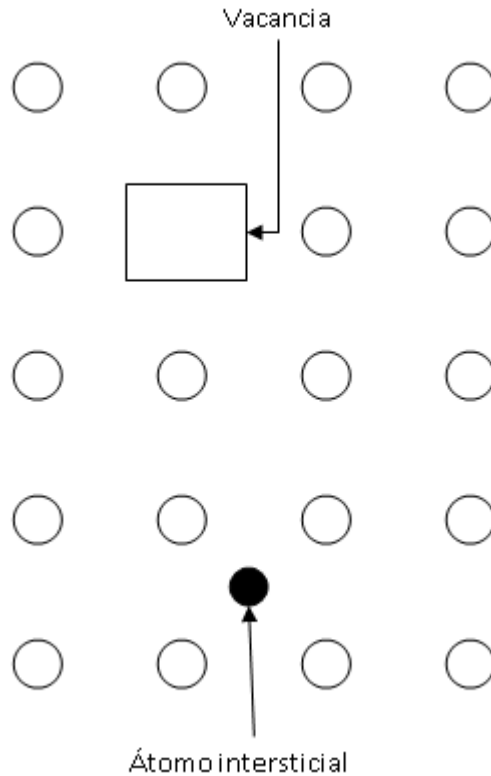


Figura 10.- Ejemplo de los defectos puntuales que aparecen en el ZnO

1.5.3 Métodos de depósito de películas delgadas de ZnO

El ZnO puede ser depositado mediante una gran variedad de técnicas como Sputtering, Depósito por Laser Pulsado, Spray Pyrolysis, Depósito por Vapor Químico y Depósito por Baño Químico, entre otros. Al controlar las condiciones de depósito de cada método, podemos modificar las propiedades básicas de las películas, su composición, su fase cristalina, su morfología, orientación, espesor y micro estructura, también siendo controlado por el método que es empleado [26]. A continuación se describen 2 de las técnicas más usadas y la técnica utilizada para este trabajo.

1.5.3.1 Depósito por Vapor Químico

En esta técnica, el sustrato y la fuente están separados por un reactor (cámara de vacío) y las especies químicas se transportan mediante un gas portador, de esta forma estas especies reaccionan con el sustrato y producen el depósito deseado.

1.5.3.2 Sputtering

Esta técnica consiste en el bombardeo de una superficie con partículas energéticas, tales como iones acelerados, con lo cual es posible causar la expulsión de átomos de la superficie de dicho material; a este proceso se le conoce como Sputtering. Estos átomos pueden condensarse en un sustrato para así formar una película delgada. En la gran mayoría de los casos, se usan iones positivos de gases naturales pesados como argón para bombardear la superficie de un material. En este proceso, los materiales de alto punto de fusión pueden ser usados tan fácilmente como los de un bajo punto de fusión; y, al emplear fuentes de RF o DC, la pulverización catódica de ambos materiales se puede lograr; gracias a esto se pueden depositar tanto materiales metálicos como materiales aislantes [26].

1.5.3.3 Deposito por Baño Químico (DBQ)

Esta técnica es la más simple de todas pero no por ello ha dejado de llamar la atención, esta simplicidad es su principal atractivo ya que para llevarla a cabo no se necesitan equipos de alto vacío, lo cual la convierte en la más económica de todas. Otra de las ventajas que presenta es que puede ser adaptada con suma facilidad para el depósito de películas en sustratos de gran área.

Gracias a todo esto, el método de DBQ es apropiado para la síntesis de películas delgadas de materiales semiconductores en un laboratorio regular y con equipo estándar.

Algunas de las ventajas de este método son [30]:

1. La velocidad de depósito y el espesor de las películas puede ser controlado mediante la variación del pH, la temperatura, concentración iónica.
2. Las temperaturas utilizadas para llevar a cabo el depósito son mucho más bajas que las utilizadas por otros métodos, permitiendo el uso de sustratos con punto de fusión relativamente bajo y bajo punto de ebullición media.
3. La estequiometría de los productos.
4. Se pueden introducir agentes dopantes con suma facilidad.
5. Se pueden producir capas en áreas grandes, delgadas y con buena adherencia.
6. Es un proceso de bajo costo, simple y reproducible.

El DBQ se lleva a cabo mediante reacciones químicas controladas, para así poder obtener las películas delgadas. El proceso mediante el cual se lleva a cabo esta técnica es de la siguiente forma: Los sustratos se sumergen en una solución alcalina que contiene iones calcogenuros, en donde seguidamente se le añade el ion metálico. También se le agrega un agente quelante con el fin de controlar la velocidad de liberación del ion metálico.

La forma en la que se logra el DBQ puede ser dividida en cuatro mecanismos básicos, los cuales son [31]:

1. **Depósito Ion-Ion:** Este es considerado el más simple de todos los mecanismos, consistiendo en la condensación de iones sobre la superficie del sustrato para lograr la formación de la película.
2. **Simple cluster (hidróxido):** En este mecanismo la aglomeración de partículas coloidales que se preforman en la solución, por reacción homogénea, conduce a la absorción de películas en la superficie del sustrato.
3. **Descomposición de complejo ion-ion:** Se considera la complicación de un ion mediante algún agente acomplejante, el cual al ser absorbido por el sustrato (directa o indirectamente a través de un enlace de hidróxido) o en un depósito previo de película, que ocurriera en la misma reacción, dando como resultado la formación de una película mediante el mecanismo ion-ion, descomposición de complejo.
4. **Descomposición de complejo cluster:** Lo básico de este mecanismo es que la formación de la fase sólida se llevará a cabo mediante una reacción directamente con el anión libre, formando un complejo intermedio del “anión formado”.

Los 2 primeros mecanismos involucran iones libres de sulfuros (u otros aniones), mientras que los 2 últimos están basados en la ruptura de uniones carbono-calcógeno y no involucran la formación de calcogenuros libres.

Para lograr que el DBQ alcance la formación de material sólido, el baño debe de estar termodinámicamente inestable respecto a la precipitación en fase sólida que es formada por sobresaturación.

Para lograr esto existen 2 caminos para llevar a cabo la formación del material sólido:

1. Una precipitación homogénea, la cual se lleva a cabo dentro del volumen de la solución.
2. Una precipitación heterogénea, la cual se lleva a cabo en una superficie, ya sea en un sustrato o sobre la superficie del vaso de reacción.

En este método de depósito existen varios parámetros relevantes, pero se distinguen 4 que caracterizan el desarrollo de las películas.

1. **Incubación.** Durante este tiempo se establecen los equilibrios químicos de la mezcla que recién se prepara.
2. **Nucleación.** En este periodo, el sustrato, en el cual será depositada la película, es cubierto por una capa de núcleos del precipitado, los cuales por lo general son hidróxidos del metal a depositar, siendo esta capa removida por una de iones. Conforme se sobresatura la mezcla, la velocidad de formación de los núcleos aumenta, lo cual trae como resultado un aumento de la velocidad de crecimiento de la película. Al mismo tiempo, podemos observar la formación de partículas pequeñas.
3. **Crecimiento.** Durante este tiempo, los iones presentes en la mezcla se depositan en la capa primaria del sustrato formada en la Nucleación; de este modo, se logra incrementar finalmente el grosor de la película.
4. **Final.** Durante esta fase, los iones metálicos en la solución son agotados debido a la formación de la película sobre el sustrato y a la del precipitado en forma de polvo fino del material depositado. Ya el grosor de la película no demuestra incremento y puede llegar a presentarse desprendimiento de ésta del sustrato [32].

El crecimiento de las películas delgadas y sus espesores dependen de varios factores, tales como: el tipo de sustrato, el pH, el tiempo de la reacción, la temperatura de reacción y el agente complejante. Cada uno de estos factores influye desde la velocidad de reacción y crecimiento hasta la adherencia de la película.

El tipo de sustrato. La formación de las películas puede tomar lugar solo bajo condiciones determinadas, un ejemplo, cuando el sustrato tiene propiedades especiales, lo cual nos permite la formación de películas en una dirección cristalina en especial. Desafortunadamente, el sustrato ideal no existe, dada la aplicación es necesario un sustrato especial para ella. El sustrato es solo un soporte y no contribuye más que a la adhesión superficial de la película. En la práctica, los sustratos tienen una gran influencia en las propiedades de las películas depositadas sobre ellos [33].

pH. La velocidad de la reacción y la velocidad de la descomposición depende de la sobresaturación: entre más baja sobresaturación, más baja formación de MX (M: ion metálico, X: ion calcogenuro). Si la concentración de iones OH^- es alta en la solución, la concentración de iones metálicos M será más baja y también la velocidad de la reacción será más lenta. Por lo tanto, al incrementar el pH de la solución podemos hacer que la velocidad de formación de MX sea mucho menor. Por lo cual, a un cierto pH, podemos conseguir un producto de M^+ y X^- adecuado para la formación de películas delgadas [32].

Temperatura de la reacción. Mediante la temperatura podemos controlar la disociación del complejo y del compuesto generador del anión. A más altas temperaturas la disociación es mucho mayor, produciendo más alta concentración de iones M^+ y X^- , dando una velocidad de descomposición más alta.

También, mediante la temperatura podemos controlar el espesor de las películas, incrementándolo o decreciéndolo dependiendo de las condiciones en las cuales son preparadas. Así, a bajos valores del pH, la sobresaturación es alta aún a baja temperatura, y se incrementa conforme se aumenta la temperatura. Esto produce una mayor precipitación, con lo cual se logran bajos espesores de las películas [32].

Agente acomplejante. Para lograr un decrecimiento en la concentración de iones metálicos libres en la solución, aumenta la concentración de iones libres del agente acomplejante utilizado. Con esto, se logra reducir la velocidad de reacción y la precipitación, generando un espesor mucho mayor de la película [32].

1.6 Caracterización de películas delgadas

La medida de las propiedades de las películas delgadas es indispensable para el estudio de las películas delgadas de materiales y dispositivos. La composición química, estructura cristalina, estructura óptica, eléctrica y propiedades mecánicas deben ser consideradas en la evaluación y estudio de las películas delgadas. Esta caracterización permite ver la correlación entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes del método de fabricación.

1.6.1 Características Ópticas

En este estudio nos limitaremos a analizar propiedades ópticas de las películas depositadas como su reflexión, misma que se encuentra en correlación con propiedades eléctricas y físicas de los materiales involucrados.

1.6.1.1 Reflectancia Difusa

La espectroscopia de reflectancia estudia la radiación reflejada por una muestra, la cual puede ser de 2 maneras, especular o difusa. Siendo la especular descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando el material, sobre el que se realiza la reflexión, tiene valores bajos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente, cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son normalmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

La reflectancia difusa se lleva a cabo en todas las direcciones posibles de la superficie debida a los fenómenos de absorción y dispersión, figura 11, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando al penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

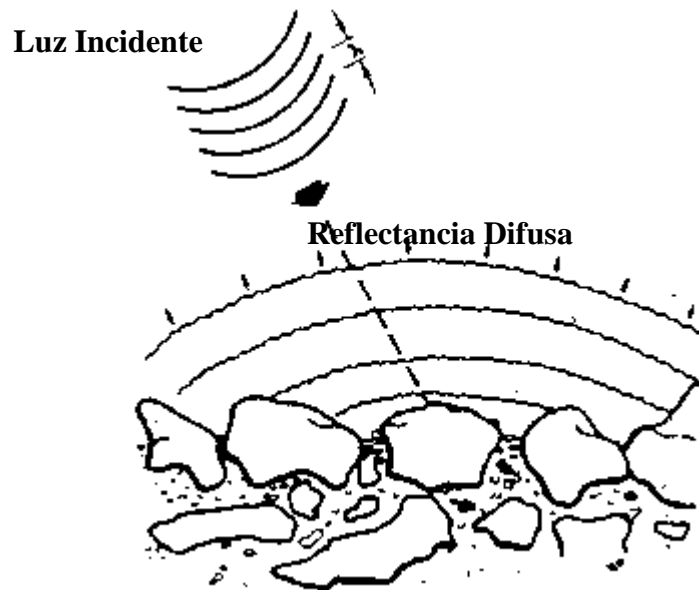


Figura 11.- Esquema donde se ilustra el fenómeno de reflectancia difusa.

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy poca información sobre la composición, por lo que la contribución de ésta a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que la base de las medidas se realizan con esta técnica. La reflectancia difusa es explicada por la teoría de Kubelka-Munk [34].

Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función Kubelka-Munk (K-M) se describe mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec.6}$$

donde R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación que es reflejada.

En un análisis cuantitativo, la ecuación puede escribirse en función de la concentración del analito absorbente (c) como: siendo a la absorptividad molar:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s} \quad \text{Ec. 7}$$

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta R_{∞} se utiliza la reflectancia relativa R, que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada reflectancia absoluta y relativamente constante en el UV-visible (200-790 nm), tal como el teflón, sulfato de bario, óxido de magnesio o placas de alúmina de alta pureza.

Rescribiendo la ecuación de K-M en términos de la reflectancia relativa se obtiene:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{ac}{s} \quad \text{Ec. 8}$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, un gráfico de f(R) en función de la concentración es una línea recta con una pendiente a/s. Sin embargo, si la matriz presenta absorción o si el analito tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa de las muestras no cumple la ecuación de K-M y el gráfico de f(R) frente a la concentración no es lineal.

Se acepta que la ecuación de K-M, como la ley de Beer, es una ecuación límite que solo puede aplicarse a las bandas de baja intensidad; o sea, cuando el producto de la absorptividad por la concentración es bajo. Este supuesto se cumple en UV-vis, pero, como no puede aislarse la absorción de analito de la matriz (que frecuentemente absorbe fuertemente a la misma longitud de onda que el analito), se producen desviaciones de la ecuación.

Desde el punto de vista práctico, una alternativa muy utilizada es la aplicación de una relación entre concentración y la reflectancia relativa análoga a la ley de Beer:

$$\log \frac{R_{\text{estandar}}}{R_{\text{muestra}}} = \log \frac{1}{R_{\text{muestra}}} + \log R_{\text{estandar}} \approx \frac{ac}{s} \quad \text{Ec. 9}$$

Para la radiación monocromática el $\log R_{\text{estandar}}$ es constante y la ecuación puede escribirse como:

$$A = \log \frac{1}{R} = a'c \quad \text{Ec. 10}$$

donde A es la absorbancia aparente, R la reflectancia relativa, c la concentración y a' una constante de proporcionalidad. Aunque esta expresión no tiene las bases teóricas de la ecuación de K-M, proporciona resultados muy satisfactorios en las condiciones usadas en muchas aplicaciones de la espectrofotometría por reflectancia difusa.

La absorbancia de la radiación de UV-vis sigue la ley de Beer y, por tanto, las medidas de la transmisión pueden utilizarse con fines cuantitativos. Así, se puede definir la absorbancia como:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Ec. 11}$$

donde I_0 es la intensidad de energía incidente e I la intensidad de la radiación detectada después de pasar a través de la muestra.

Sin embargo, de manera análoga a la que sucede en las regiones del visible y del infrarrojo, se puede producir desviaciones del cumplimiento de la ley por causas tales como cambios en los enlaces por puente de hidrógeno, complejación o procesos químicos. Cuando se analizan muestras sólidas por transmisión, no puede asumirse directamente que cualquier sistema siga la ley de Beer, ya que, por el efecto de la dispersión, parte de la radiación puede sufrir reflectancia difusa y, en este caso, $\log 1/T$ no representa la atenuación de la radiación por absorción. Desde un punto de vista práctico, para realizar análisis mediante medidas de transmisión se procede del mismo modo que en reflectancia, es decir, utilizando una A aparente. De todos modos, la instrumentación utilizada en este tipo de medidas está diseñada para minimizar los efectos de la dispersión de la radiación y, por tanto, la señal analítica depende fundamentalmente de la absorbancia de la muestra. La medida de los sólidos por transmisión presenta como principales ventajas respecto a las medidas por reflectancia que tiene mayor sensibilidad y homogeneidad espectral, debido a que, para registrar el espectro, se utiliza una porción mayor de muestra, pero tiene como principal inconveniente que componentes muy sensibles a la radiación (termosensibles) pueden ser afectados por la gran cantidad de energía que atraviesa la muestra. Una variación de esta metodología son las medidas por

transflectancia, En este caso se mide la transmitancia después de que la radiación haya atravesado dos veces la muestra, la segunda después de que un reflector colocado al lado de la muestra provoque que el haz de luz pase una segunda vez por la misma antes de llegar al detector [34].

1.6.2 Características estructurales rayos-X

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) contienen información sobre la composición y faces cristalográficas del material, tamaño de grano, tensión de red, fronteras de grano, entre otras. Esta técnica nos permite un estudio morfológico estructural de muestras policristalinas y monocristalinas basado en un experimento de difracción, en el que un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino, obteniéndose un conjunto de haces difractados producto de las interacciones. Esto nos proporciona un patrón de difracción. Este patrón de difracción está relacionado con la distribución de los átomos y su estructura cristalina (celda cristalina, familia de planos cristalinos). La estructura cristalina se encuentra haciendo una comparación de las posiciones de los picos de las bandas del patrón de difracción y sus intensidades con alguna referencia.

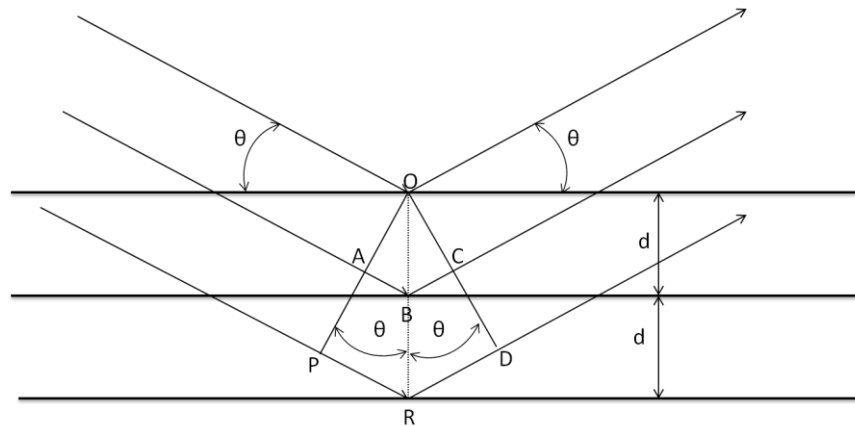


Figura 12.-Difracción de Rayos-X en un cristal.

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a un ángulo θ (ángulo incidente), una parte de estos son dispersados por la primera interface de átomos. La porción que no es dispersada penetra en la segunda capa de átomos del material, donde ocurrirá lo mismo y así sucesivamente en cada capa de átomos del material, como se ve en la figura 12. Por lo tanto, cuando un haz llega a un cristal, se dispersará en todas direcciones dentro de él y por distribución regular de átomos habrá una interferencia constructiva o destructiva de estas ondas dispersadas. Bragg

propuso que los átomos en un cristal forman familias de planos paralelos, teniendo cada una separación d . Una condición necesaria para el fenómeno de interferencia es que la longitud de onda del rayo incidente, sea aproximadamente igual a la separación entre los planos cristalinos ($\lambda < 2d$); estas condiciones son mostradas en la figura 12.

Entonces, la interferencia constructiva solo tendrá lugar cuando la diferencia de camino entre los rayos incidentes y el dispersado difiera exactamente en un número entero, n , de longitudes de onda λ . De la figura obtenemos tenemos:

$$AB + BC = n\lambda$$

$$AB = BC = d \sin \theta$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec.12}$$

La ecuación anterior es conocida como la Ley de Bragg, nos permite calcular las distancias entre las familias de planos atómicos, d , que conforman la red cuando se conoce de antemano el ángulo de incidencia y la longitud de onda. Los ángulos de incidencia que no cumplan con la ecuación anterior tendrán una interferencia destructiva. Para una estructura hexagonal, la distancia entre planos en función de los índices de Miller y el parámetro de red estarán dadas por [35]:

$$d = \frac{ac}{\left(\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)c^2 + l^2a^2\right)^{1/2}} \quad \text{Ec. 13}$$

donde a es el parámetro de red y h, k, l son los índices de Miller del plano cristalográfico que está difractando.

1.7 Aplicaciones de las películas delgadas de ZnO

Aunque en un principio las películas delgadas fueron utilizadas con fines decorativos por los artistas del siglo XVII, actualmente es una ciencia o rama de la ciencia con aplicaciones prácticas, principalmente en las industrias tecnológicas, dejando así de ser puramente decorativas, debidas a su gran aplicación en diferentes ramas industriales [36]. Las películas delgadas tienen muchas aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia, pero ninguna las ha explotado más que la electrónica en sus diferentes ramas, se puede decir que el gran avance en los circuitos integrados se ha llevado a

cabo gracias a las películas delgadas, además de que en microelectrónica se usan como contactos, conductores, resistencias, capacitores. Otra aplicación que tienen en la industria óptica, es como recubrimiento de lentes como capas anti-reflejantes y como protección contra ralladuras. En la industria automotriz son muy usadas las películas metálicas, como recubrimientos protectores de metales, depositadas mediante corrientes eléctricas logrando así un “cromado” del material.

En las herramientas metálicas para aumentar su dureza se les aplica películas delgadas cerámicas. En las botellas de vidrio se usan como recubrimiento una o más películas delgadas. Esto con el fin de evitar ralladuras, la abrasión y aumentar la lubricidad, es decir, la facilidad con la que las botellas se deslizan unas con otras [37].

En el caso de las películas de ZnO esto no ha quedado atrás, dándosele una gran aplicación en una variedad de dispositivos, tales como sensores de gas, celdas solares, detectores de radiación UV, electrodos transparentes y sobre todo en transistores de películas delgadas.

1.7.1 Transistores de Efecto de Campo (FET)

En la búsqueda de una forma de controlar la corriente en el interior de un sólido mediante un triodo de estado sólido fue extendida por Lilienfeld. El concepto básico de este dispositivo y en el cual se basan los transistores modernos de efecto de campo consiste en la inducción de cambios en la carga libre de un conductor, mediante la modificación del potencial de otro conductor cercano. Esta carga modulada inducida puede dar como resultado una corriente modulada en el primer semiconductor. Para lograr que el dispositivo de efecto de campo logre proporcionar una aplicación, es necesario cumplir con dos condiciones; la primera de ellas es la cantidad de carga que puede inducirse en el canal conductor ya que debe ser una fracción grande de la carga libre que se presenta normalmente en el canal y la segunda es que dicha carga inducida debe ser móvil. Mediante la primera de estas condiciones se impide que el triodo de efecto de campo esté formado de un par de placas metálicas paralelas. En lugar de ello, es necesario utilizar materiales con una menor densidad de cargas libres, es decir, semiconductores [38].

La velocidad y las dimensiones del dispositivo se controlan por geometrías definidas mediante litografía. Una consideración importante en la fabricación de estos dispositivos es el

proceso de aislamiento de la compuerta con respecto al flujo de corriente del canal. Dependiendo en la forma en que se efectuó este aislamiento nos conducirá a dispositivos diferentes.

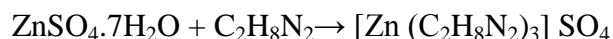
Los FET pueden ser clasificados en tres familias, dependiendo de cómo fue formado el capacitor de compuerta. El IGFET o FET de compuerta aislada se forma cuando el aislamiento de la compuerta se consigue mediante un aislante entre la compuerta y el material activo, el JFET o FET de unión se logra mediante la utilización de uniones p-n en polarización inversa para así lograr el aislamiento y los MESFET o metal-semiconductor FET, en los cuales la compuerta forma una barrera Shottky con el semiconductor.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

2.1 Síntesis del complejo de $Zn(en)_3SO_4$

Para la obtención del complejo se procedió a mezclar una solución de etilendiamina ($C_2H_8N_2$) con una solución de Sulfato de Zinc Hepta-Hidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). La reacción que se llevó a cabo es la siguiente:



Para esto, se procedió a disolver 3.4507 g de ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) en 40 ml de agua deionizada, que fue mezclada con 2.6 ml de etilendiamina y se disolvieron en 40 ml de agua deionizada. Una vez realizada la mezcla se puso en agitación constante durante 15 minutos, donde, de un color blanco, la solución se tornó transparente. Pasado el tiempo de agitación, la solución se colocó en un baño de agua a $60^\circ C$ para evaporar lentamente, hasta obtener un volumen de 15 ml. Una vez obtenido dicho volumen la solución muestra cristales y se coloca en un baño de agua con hielo para así tener una mayor cristalización. Posteriormente, se filtran los cristales y se lavan con 2 ml de etanol frío y se secan al vacío durante las siguientes 3 horas.

2.2 Síntesis de las películas y polvo de ZnS

La reacción que se llevó a cabo para obtener las películas de ZnS fue la siguiente:



Para llevar a cabo esta reacción se procedió a mezclar una solución del complejo de $Zn(en)_3SO_4$, con una solución de $CS(NH_2)_2$ y una solución de $Na(OH)$, a una temperatura de $60^\circ C$ con agitación constante, a la cual se le introdujeron 4 sustratos de vidrio de diferente tamaño. El pH de la reacción es de 13. Después de 3 horas transcurridas, la solución se pone turbia de un color blanco; y después de 9 horas de reacción se procedió a sacar los sustratos ya con película depositada y enjuagar el exceso. El sobrenadante se centrifugó y el precipitado fue filtrado. El polvo que se filtró se secó en vacío durante 3 horas. El polvo resultante del secado fue de un color blanco. A este se le procedió a homogenizar mediante el uso de un mortero. En la figura 13 se muestra el arreglo

experimental que se utilizó para la síntesis de las películas y polvo de ZnS.

2.3 Síntesis de las películas de ZnO

Para la obtención de las películas de ZnO, las películas de ZnS se colocaron en un crisol y se sometieron a un tratamiento térmico de 400°C durante 6 horas, en el caso de las depositadas en vidrio y 900°C durante 24 horas a las depositadas sobre sustratos de silicio, en atmósfera de aire para así favorecer a su oxidación. En la figura 14 podemos ver el horno usado para dicho tratamiento.

2.4 Fabricación de pastillas de ZnS

Para la fabricación de las pastillas de ZnS se pesó 0.06 g del polvo ya homogenizado y se colocó en un molde para fabricar pastillas. Para fabricar la pastilla se utilizó una prensa hidráulica, a una presión de 0.5 ton durante 3 min.

2.5 Síntesis de pastillas de ZnO

Para la síntesis de las pastillas de ZnO, las pastillas ZnS fueron colocadas en un crisol y se sometieron a un tratamiento térmico 900°C durante 24 h, en atmósfera de aire para así favorecer su oxidación. En la figura 14 podemos ver el horno usado para dicho tratamiento.

2.6 Caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas en las películas y pastillas de ZnO obtenidos fueron las siguientes:

Luminiscencia térmicamente estimulada (TL). En la figura 15 podemos observar el equipo utilizado para la caracterización de TL de las pastillas obtenidas, que es marca RISØ TL/OSL modelo TL-DA-20 equipado con una fuente de radiación Beta de ⁹⁰Sr.

Microscopia electrónica de barrido (MEB). Las imágenes de microscopia del material fueron obtenidos usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 5300.

Perfilometría. El espesor de las películas fue obtenido mediante un equipo marca Sloan A subsidiaria de Veeco Instruments Inc, modelo Dektak3 ST surface profiler.

Reflectancia Difusa. Las mediciones de reflectancia difusa se llevaron a cabo con un equipo marca Varian modelo Cary 300 Scan UV-Visible Spectrophotometer.



Figura 13.- Arreglo experimental para la síntesis de películas y polvo de ZnS.



Figura 14.- Horno utilizado para el tratamiento térmico tanto de películas como de pastillas.



Figura 15.- Equipo utilizado para la caracterización termoluminiscente.

Capítulo 3

Resultados y Discusiones

3.1 Caracterización morfológica superficial (SEM)

En la figura 16 se muestra la imagen de SEM de las películas de ZnO: a) depositadas sobre el sustrato de Silicio, después de darles el tratamiento térmico de 900°C durante 24 horas, y b) sobre sustrato de vidrio con un tratamiento térmico de 400°C durante 6 horas, en las películas de 1 depósito podemos observar que se tiene una superficie uniforme y suave en las depositadas sobre silicio, mientras que en las depositadas sobre vidrio se logra ver una superficie granulada pero uniforme. En las películas de 2 depósitos, figura 17, se puede observar una fracturación de la película y la formación de granos más grandes y, en algunos casos, cúmulos del material.

Estas imágenes, figura 16 y 17, nos dan una idea de que, al ser crecidas en un sustrato cristalino con una orientación preferencial, las películas tienen una mejor adherencia y una homogeneidad mucho mayor que al ser crecidas sobre un sustrato amorfo, como es el caso de los sustratos de vidrio. Esto se puede observar en las películas de 1 y 2 depositadas sobre vidrio y quedan áreas donde no se crece la película, estas áreas se notan mucho más en las películas de 2 depósitos, mostrando fracturas que se generan en ella. También, podemos observar que el tamaño de partícula es mucho menor a 1 micrómetro, gracias a esto podemos decir que se tiene un material nanoestructurado.

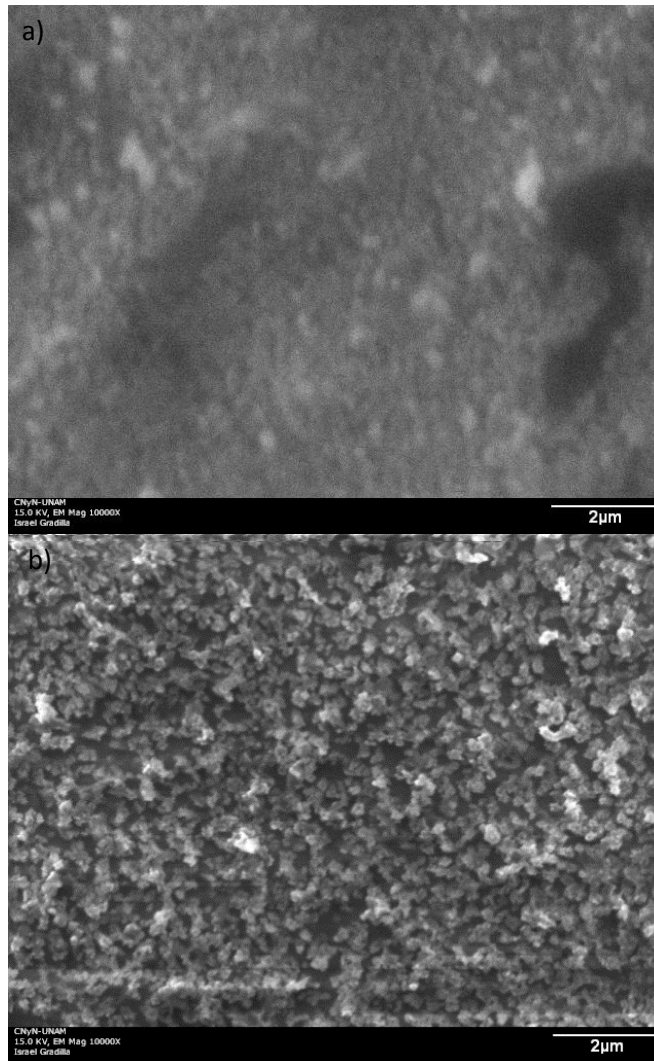


Figura 16.- Imágenes de SEM de películas de películas de ZnO de un depósito a) sobre sustratos de silicio y, b) sobre sustrato de vidrio. La barra de escala es de 2µm.

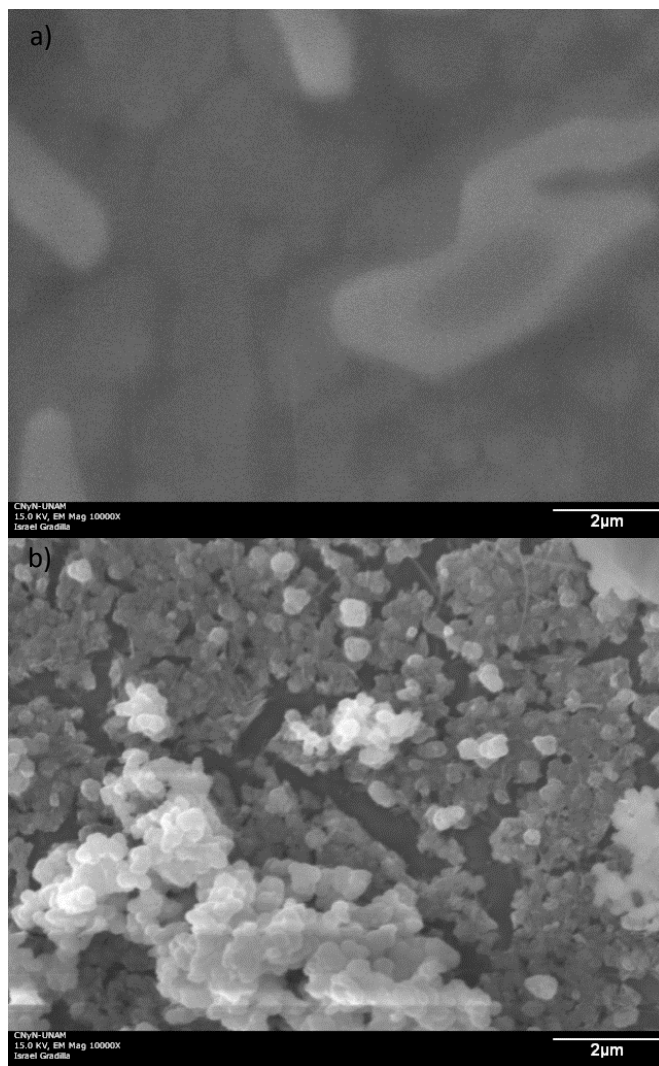


Figura 17.- Imágenes de SEM de películas de películas de ZnO de dos depósitos a) sobre sustratos de silicio y, b) sobre sustrato de vidrio. La barra de escala es de 2µm.

3.2 Caracterización Mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

En la figura 18 podemos observar la imagen resultante de EDS de una película de ZnS tratada a 900°C durante 24h. Las señales que se aparecen son las correspondientes al Oxígeno y Zinc. Este análisis demuestra que la película de ZnS se transforma en ZnO al ser sometida a tratamiento térmico bajo estas condiciones de temperatura y tiempo. También nos demuestra que no se deposito ningún otro tipo de material.

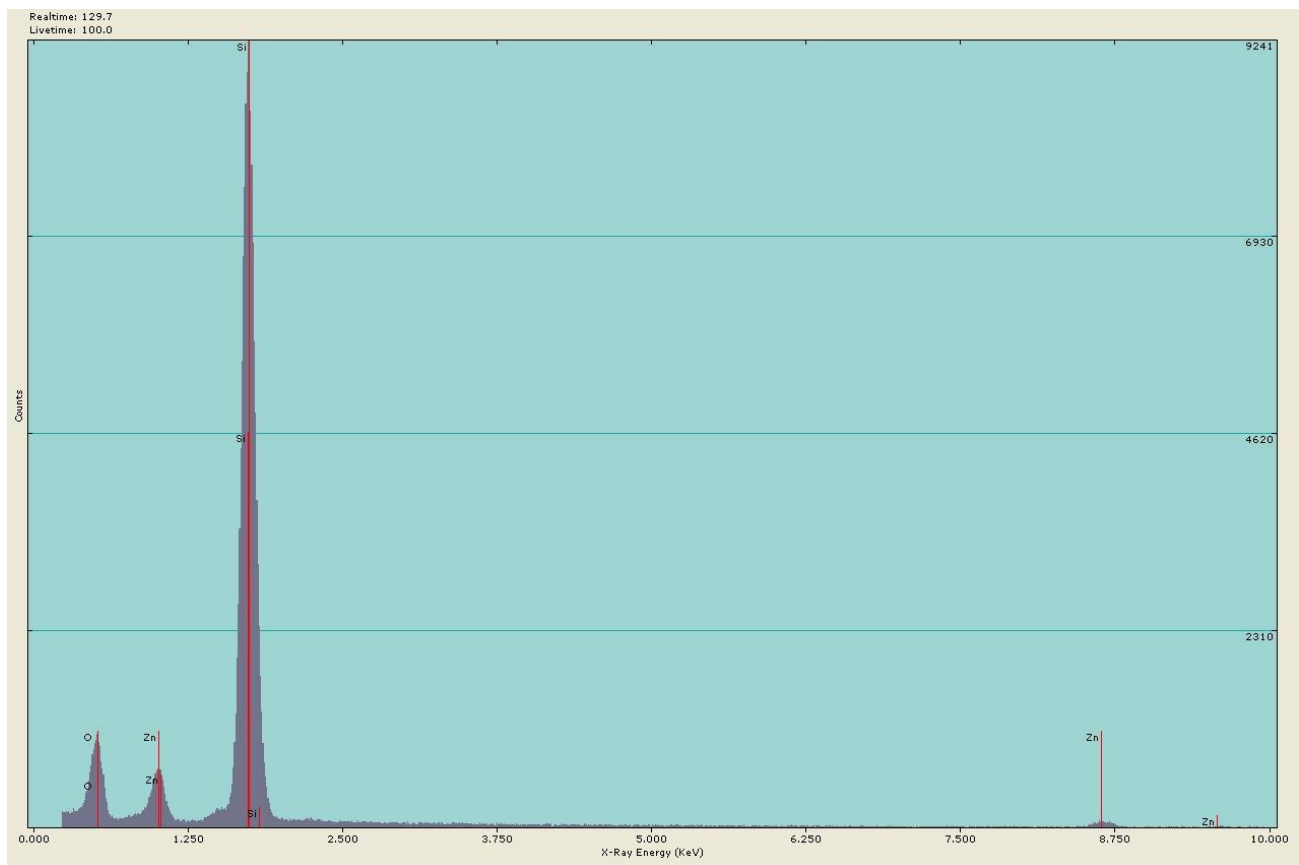


Figura 18.- Imagen resultante de EDS de una película de ZnO depositada sobre Silicio

3.3 Caracterización Óptica de las películas

Una de las características más buscada en las películas delgadas es su transparencia, ya que de ella dependen muchas de sus potenciales aplicaciones. En la figura 19 podemos observar las curvas de absorbancia, para las películas de 1 depósito, obtenidas mediante el método de reflectancia difusa. En ellas se puede observar que tienen una transparencia desde los 450 a los 800 nm superior al 90%, lo cual las hace aptas para aplicaciones en la electrónica transparente y en la figura 20 podemos observar las curvas de absorbancia que se obtuvieron para las películas de 2 depósitos, en donde se presenta una transparencia superior al 90% en el intervalo que comprende de los 500 a los 800 nm. Esto nos indica que a pesar de tener un mayor espesor, su transparencia sigue siendo adecuada para aplicaciones optoelectrónicas.

Con estos datos conocidos se les calculó la brecha indirectamente a estas películas, mediante la derivada de la absorbancia, y convirtiendo las longitudes de onda a energía, con lo cual, para las películas de 1 depósito, se obtuvo un valor promedio de 3.35 eV y, para las películas de 2 depósitos, el valor encontrado fue de 3.37 eV. Estos valores se pueden relacionar con el valor obtenido de transmitancia, como se muestra en la tabla 2. Por otro lado, para las películas depositadas en silicio se obtuvo una brecha promedio de 3.42 eV.

Numero de depósitos	E_g (eV)	Transmitancia (%)
1	3.35	95.46
2	3.37	93.4

Tabla 1.- Relación entre la brecha, la Transmitancia y el número de depósito

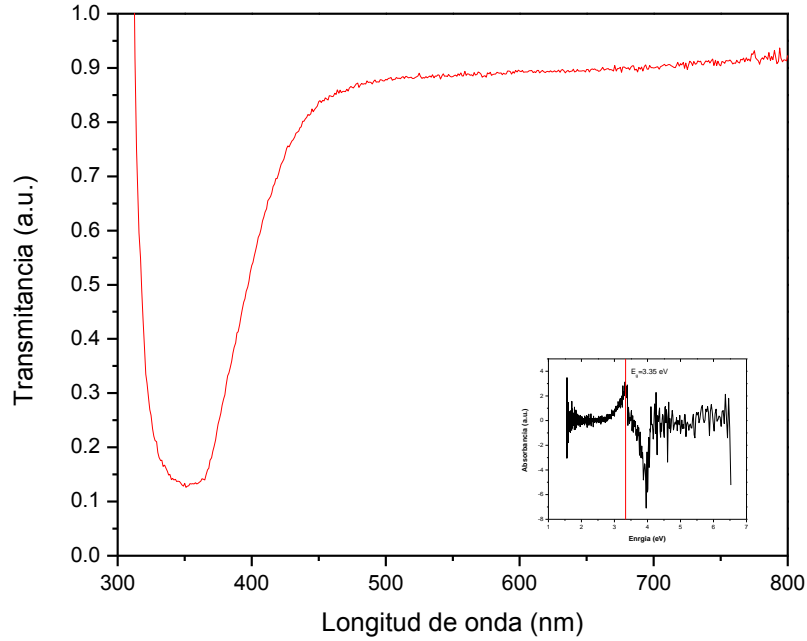


Figura 19.- Comportamiento de Transmitancia promedio para las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de vidrio de 1 depósitos.

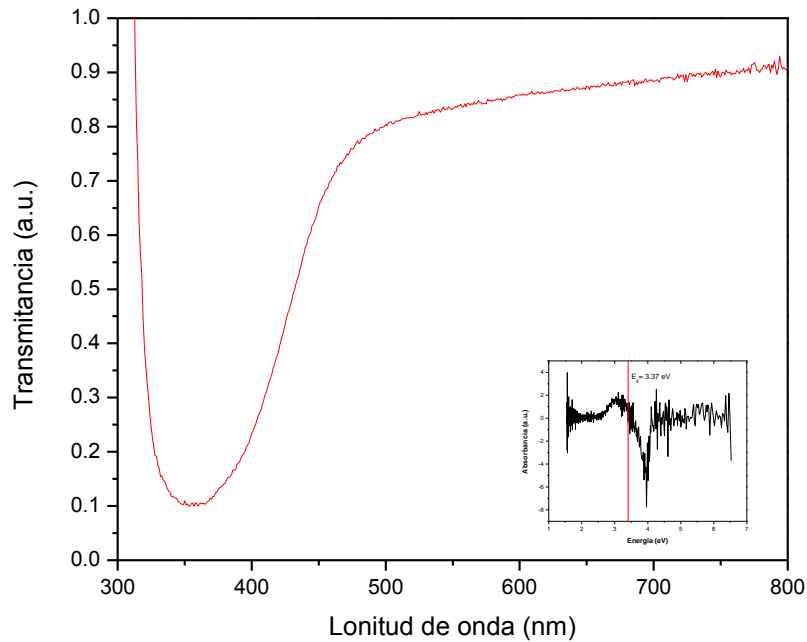


Figura 20.- Comportamiento de Transmitancia promedio para las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de vidrio de 2 depósitos.

3.4 Obtención del espesor

Una vez obtenida la morfología de las películas y las propiedades ópticas, se procedió a conocer el espesor de dichas películas, lo cual se realizó mediante perfilometría. En la figura 21 se muestran las graficas resultantes de esta medición, donde lo primero que se nota es que son muy irregulares. Esto se le puede atribuir a la rugosidad de las películas, como se puede ver en las imágenes de SEM. Al ser demasiado granuladas, esto provoca que la aguja salte demasiado, por lo cual se tuvo que buscar un promedio para encontrar el espesor de las películas. El espesor obtenido para películas de 1 depósito fue de $0.163\mu\text{m}$ y, para las películas de 2 depósitos, un espesor de $0.353\mu\text{m}$. Esto indica que tenemos películas muy delgadas, lo cual era lo buscado en este trabajo. Ya con estos datos y relacionándolos con los resultados de las mediciones ópticas podemos encontrar una relación entre la brecha, la transparencia de las películas y el espesor. Conforme aumentamos el espesor de las películas, disminuimos su transparencia y, por ende, aumentamos el valor de su brecha, como se puede ver en la tabla 3. También se puede notar que la relación entre el primer depósito y el segundo no es exactamente el doble como sería esperado, esto se le puede atribuir que, al realizar el primer depósito sobre el sustrato de vidrio, el ZnO no tenía una base, que le permitiera adherirse con mayor facilidad al sustrato, mientras que al realizar el segundo depósito y al contar con una base dónde adherirse, se logra una mayor cantidad de material depositado, por lo que esa segunda capa tiene un espesor diferente a la primera.

Numero de depósitos	E_g (eV)	Transmitancia (%)	Espesor (μm)
1	3.35	95.46	0.163
2	3.37	93.4	0.353

Tabla 2.- Relación entre la brecha, la Transmitancia, el número de depósitos y el espesor.

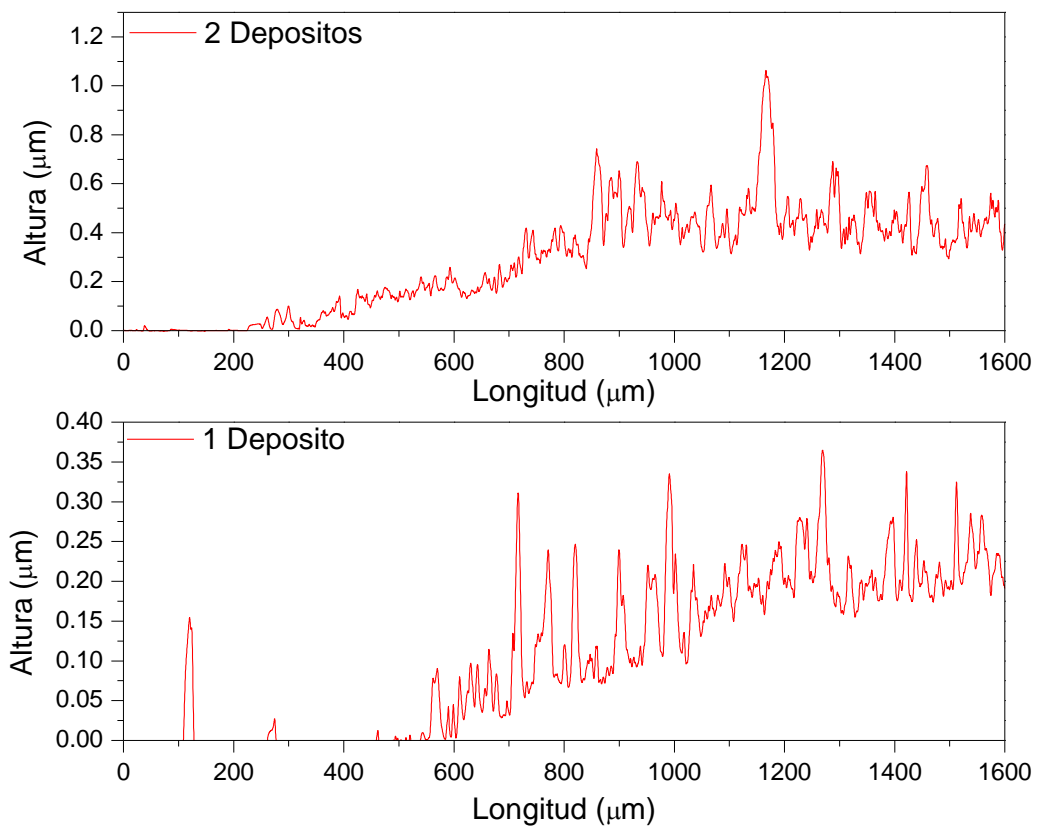


Figura 21.- Gráficas del espesor de las películas de ZnO.

3.5 Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X (DRX)

Las figura 22 muestra el patrón de difracción de rayos X de una película de ZnS depositada sobre vidrio mediante dos inmersiones, y posteriormente tratada térmicamente a 400°C durante 6 h. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de rayos X del ZnO, *zincite*. Se puede observar que todas las señales presentes en el patrón de difracción de la muestra coinciden con las de la referencia de ZnO. Los análisis de DRX demuestran que la película de ZnS se transforma en ZnO al ser sometida a tratamiento térmico bajo estas condiciones de temperatura y tiempo.

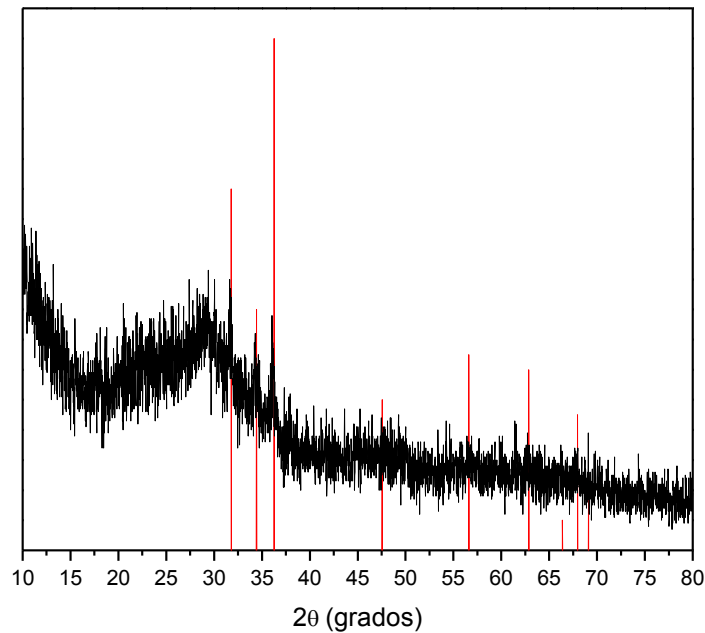


Figura 22.- Difractograma de rayos X de una película delgada de ZnO de dos depósitos sobre Vidrio. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de ZnO, *Zincite*, JCPDS #36-1451

3.6 Caracterización Termoluminiscente (TL)

A las pastillas fabricadas con el precipitado de las reacciones se les realizó una caracterización termoluminiscente. En la figura 23 podemos observar la respuesta de la pastilla a las diferentes dosis aplicadas. La curva de las pastillas está compuesta por 2 picos, el primero de ellos a una temperatura aproximada de 100 °C y, el segundo, a una temperatura aproximada a 325 °C, lo cual lo convierte en un pico apto para dosimetría. Cabe notar que este material es apto para altas dosis. En la figura 24 podemos ver su TL integrado, donde se muestra que es lineal hasta una dosis de 1000 Gy y después de esa dosis la curva se hace supra lineal. En las curvas de desvanecimiento isotérmico, figura 25, se puede observar que el pico que está a menor temperatura decae rápidamente, mientras que el segundo pico se mantiene más estable. En la figura 26 se muestra la TLI vs el tiempo, donde se nota mejor que a las primeras horas decae muy rápido la señal. Como el pico más apto para TL es el de mayor temperatura, se le separó de la curva total y al analizarlo se puede ver que hay muy pequeñas variaciones en su desvanecimiento isotérmico, figura 27, lo cual se nota en su TLI donde se ve que decae muy lentamente, figura 28, aunque al igual que en el de la curva total, no logra estabilizarse. Las últimas mediciones que se les realizaron a las pastillas fueron las de reusabilidad, donde se le aplicaron 20 ciclos sucesivos de irradiación y lectura a una dosis de 100 Gy. Como se puede ver en la figura 29, hay poca variación de la respuesta de TL de la pastilla y parece que llega a una estabilidad, pero al ver su TLI se ve que no alcanza dicha estabilidad, figura 30. Gracias a todos estos resultados podemos decir que este material es apto para dosis altas y que su ciclo de vida es largo, aunque no es muy estable en su parte de guardar la información.

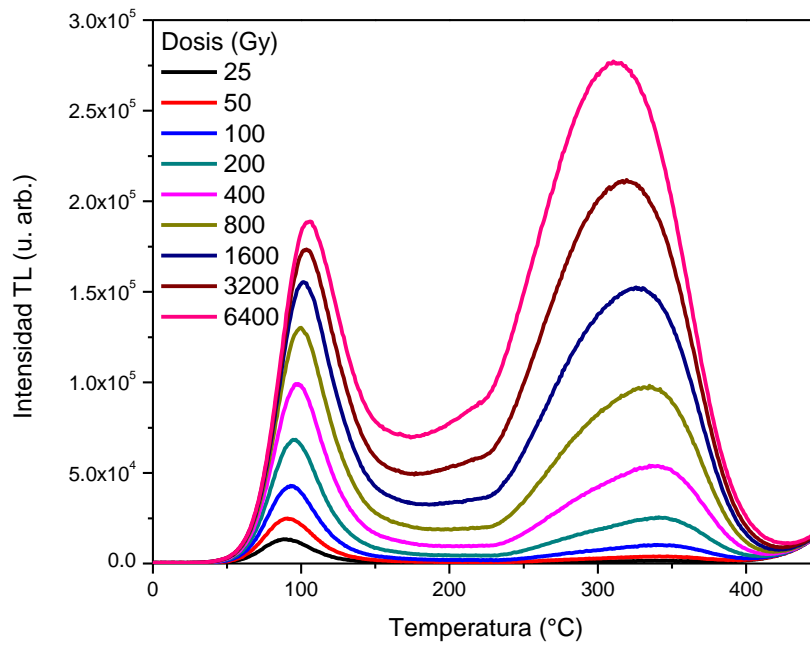


Figura 23.- Evolución de las curvas de brillo con la dosis.

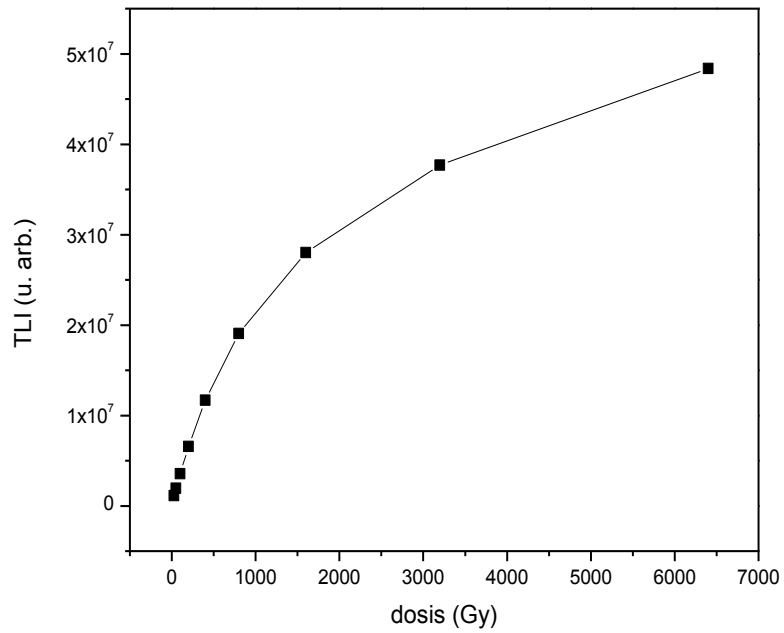


Figura 24.- TLI vs Dosis de una pastilla de ZnO.

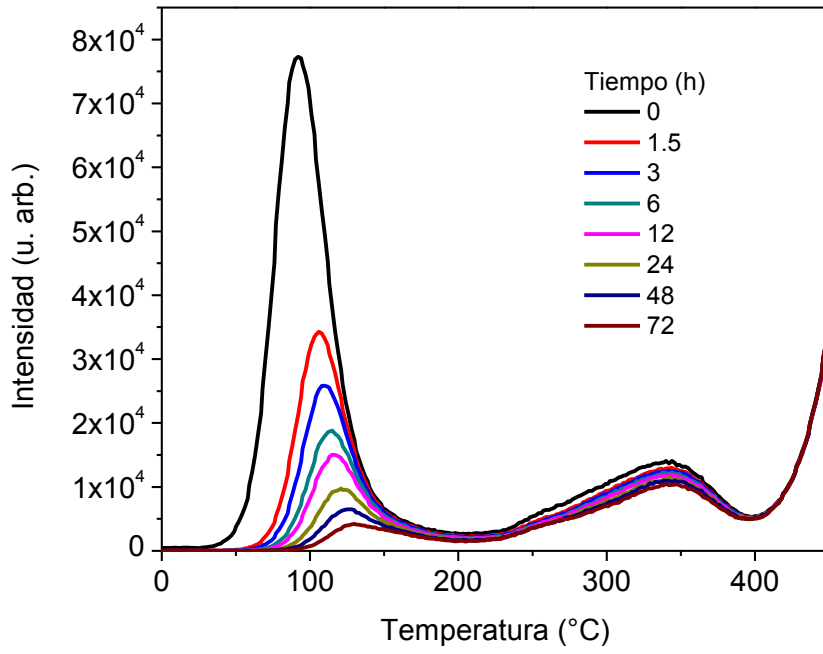


Figura 25.- Desvanecimiento isotérmico de la señal de TL

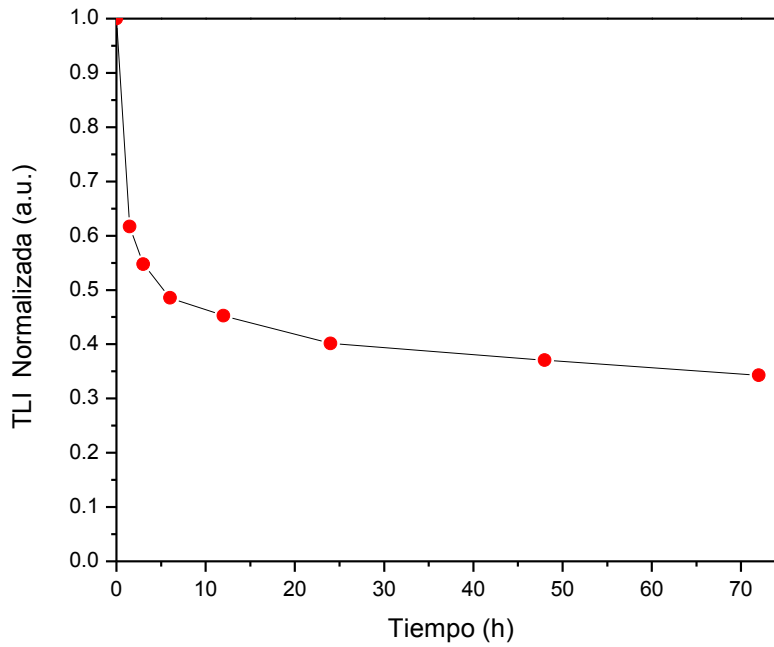


Figura 26.- TLI vs Tiempo (h) de la pastilla de ZnO.

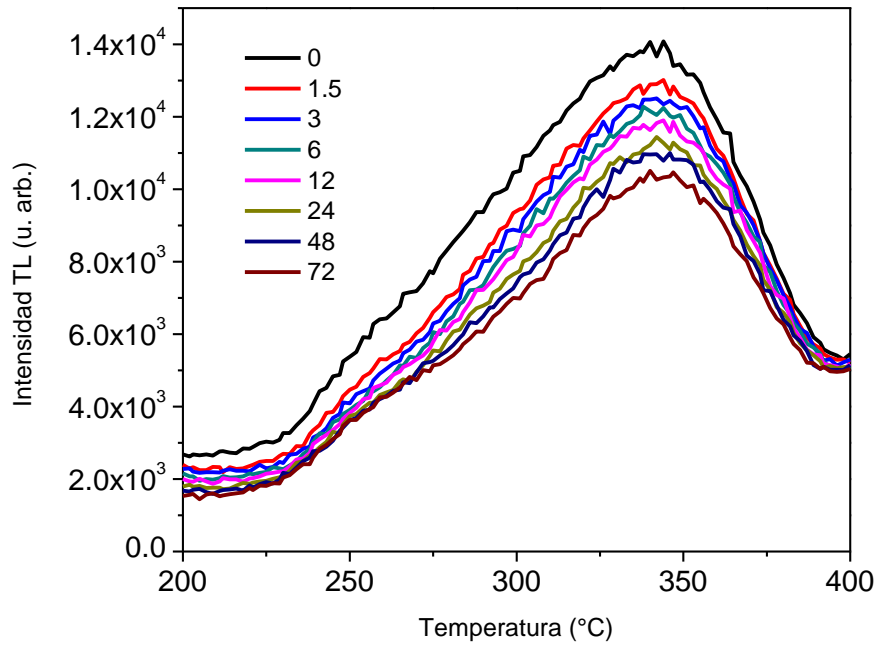


Figura 27.- Desvanecimiento isotérmico de la señal de la señal de TL en el rango de temperatura de 200-400°C.

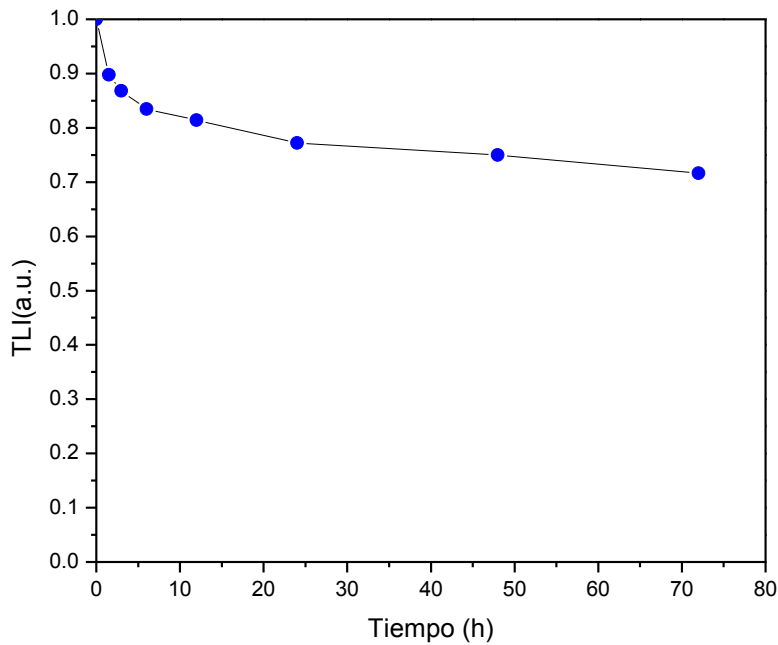


Figura 28.- TLI vs Tiempo (h) de la pastilla de ZnO en el rango de temperatura de 200-400°C.

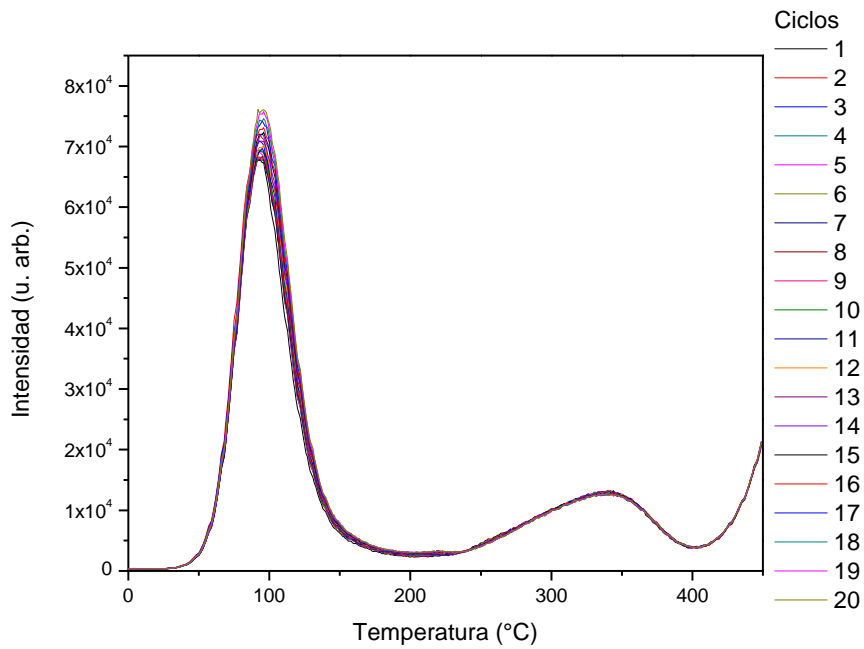


Figura 29.- Curvas de brillo en ciclos sucesivos de irradiación - lectura de TL de pastillas de ZnO a una dosis de 100Gy.

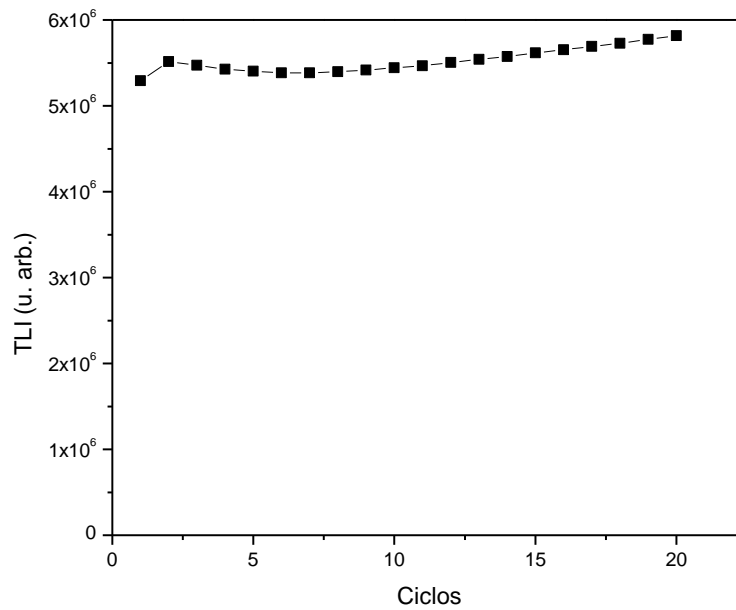


Figura 30.- TLI en ciclos sucesivos de irradiación - lectura de TL de pastillas de ZnO a una dosis de 100Gy.

3.7 Caracterización Electrónica

Para definir sus aplicaciones, a las películas se les realizó una caracterización electrónica, para así obtener sus parámetros de resistencia, ya que al ser muy conductivas se les puede dar una aplicación muy diferente a la que le podría dar a películas altamente resistivas. En la figura 31 podemos ver la curva de corriente-voltaje (I-V) de las películas de 2 depósitos sobre sustratos de silicio, donde se puede ver que se tiene una corriente muy baja. Esto nos dice que las películas tienen una alta resistencia. Aplicando la ley de Ohm y sacando un promedio, tenemos una resistencia de $1.40 \times 10^{11} \Omega$, con lo cual tenemos una corriente promedio de $5.35 \times 10^{-11} \text{ A}$. En el caso de las películas depositadas sobre vidrio, el valor de la corriente promedio fue de $6.71 \times 10^{-11} \text{ A}$ y la resistencia promedio fue de $3.54 \times 10^{11} \Omega$. En la figura 32 podemos observar la grafica resultante de las mediciones de I-V de las películas depositadas sobre vidrio.

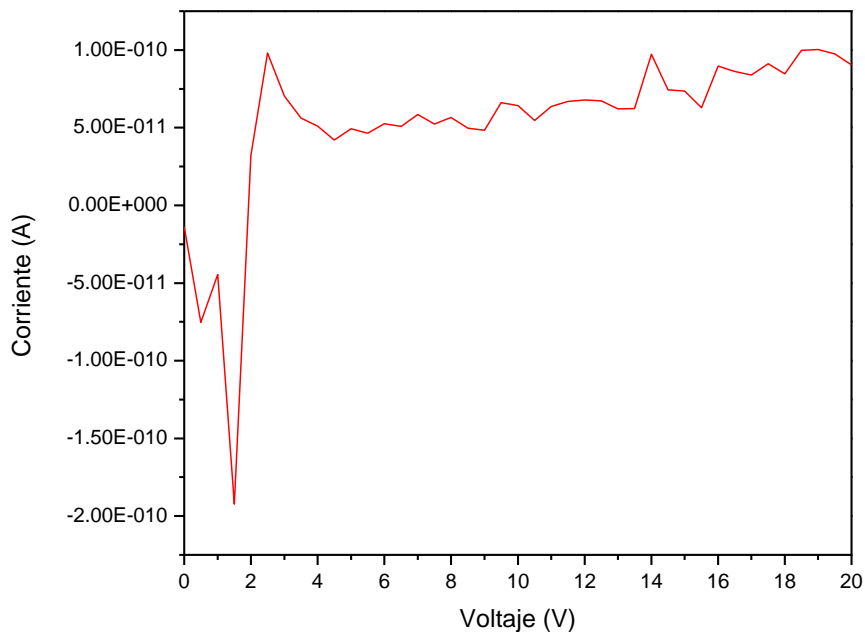


Figura 31.- Gráfica de I-V para película de ZnO de 2 depósitos sobre silicio.

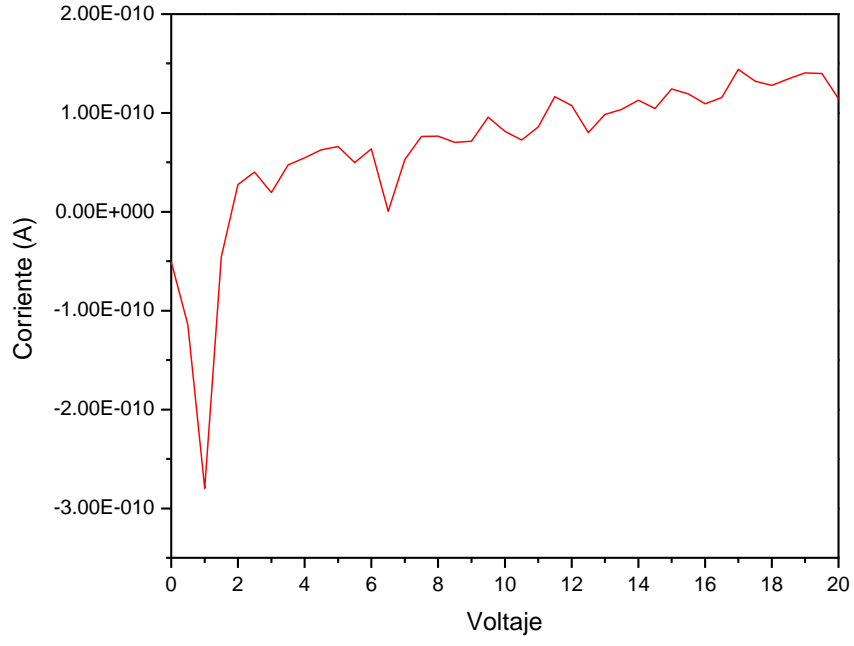


Figura 32.- Gráfica de I-V para película de ZnO de 2 depósitos sobre vidrio.

3.8 Caracterización de Transistores

Uno de los objetivos de este trabajo fue el de lograr la obtención de un dispositivo electrónico, específicamente un transistor, debido a sus grandes aplicaciones en la industria de las pantallas. En la figura 33 se muestra el esquema de un Transistor de Efecto de Campo Metal-Óxido-Semiconductor (MOSFET) a base de una película delgada de ZnO fabricada por el método de baño Químico. El transistor consiste de un substrato de Silicio de baja resistividad ($5-8 \Omega \cdot \text{cm}$), una delgada capa de SiO_2 que funciona como dieléctrico de compuerta, la película de ZnO como canal activo tipo n y, finalmente, dos contactos metálicos de oro que funcionan como terminales de fuente y drenaje; por el lado posterior del Silicio se deposita, además, una delgada película de oro para generar la compuerta.

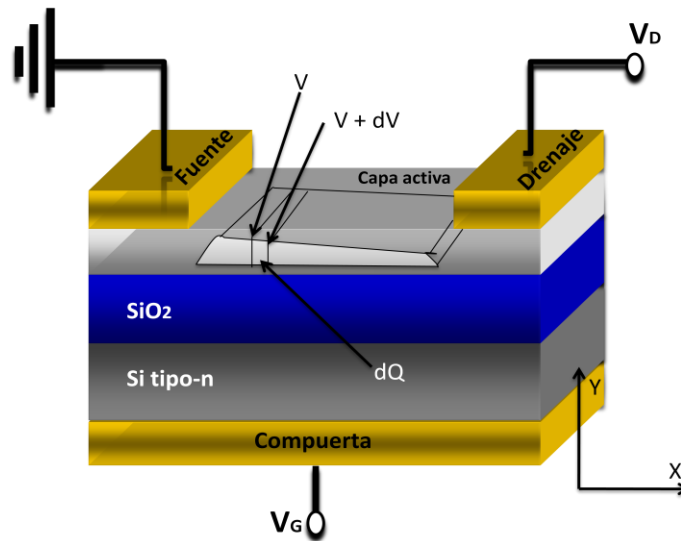


Figura 33.- Esquema de un transistor MOSFET de película delgada de ZnO por el método CBD.

En la figura 34 podemos ver la familia de curvas de I-V de unos transistores fabricados con las películas depositadas para este trabajo, donde se puede observar bien el efecto de campo característico de un Transistor de Efecto de Campo (FET por sus siglas en inglés). En este caso se tienen corrientes de saturación del orden de picoamperes (10^{-12} A). Aunque son corrientes muy pequeñas, lo importante en este trabajo era el lograr el efecto de campo y comprobar que sí se pueden fabricar transistores con las películas depositadas por este método. Para un trabajo posterior, se planea optimizar la estructura del transistor y obtener mejores corrientes de canal. En la figura

33a podemos notar que las curvas no tienen ruido de fondo, mientras que en la figura 33b, en las curvas del transistor fabricado se puede observar un ruido de fondo, aunque este ruido en las curvas no afecta el comportamiento de transistor y se sigue obteniendo el efecto de campo buscado. Ese ruido que se nota puede deberse a factores relacionados con la rugosidad y el espesor de las películas, así como a su morfología.

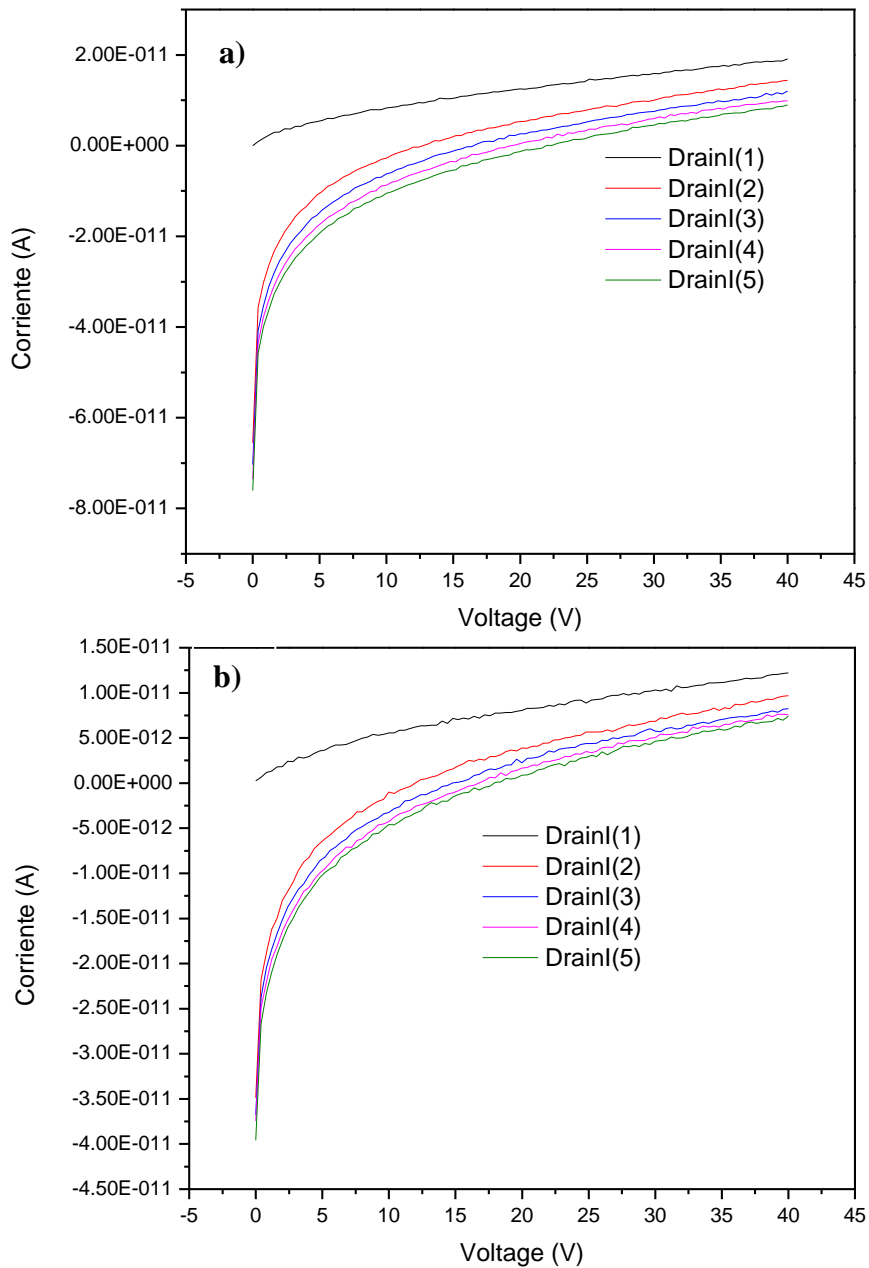


Figura 34.- Familia de curvas de I-V para un transistor de película de ZnO.

Capítulo 4

Conclusiones

- Se obtuvieron películas delgadas de ZnO sobre sustratos de vidrio y silicio, por tratamiento térmico de películas delgadas de ZnS sintetizadas por el método de DBQ.
- Se obtuvo ZnO en forma de polvo, por tratamiento térmico de polvo de ZnS sintetizado por el método de DBQ
- La termoluminiscencia del polvo de ZnO sintetizado se incrementa con la dosis sin mostrar saturación en el rango de dosis estudiado (0.025-6.4 kGy). Así como una estructura de las curvas de brillo más sencilla que la reportada en trabajos previos. El ZnO sintetizado muestra propiedades interesantes para su potencial uso en dosimetría termoluminiscente.
- Obtener películas delgadas de ZnO depositadas sobre Si de mayor espesor, con el fin de fabricar un transistor de película delgada (TFT) con corrientes de canal mayores.
- Realizar un estudio sobre la influencia de los tratamientos térmicos en la conductividad de la película.
- Llevar a cabo la optimización del TFT fabricado, modificando la estructura del dispositivo propuesto.
- Llevar a cabo la fabricación de Varistores con el polvo de ZnO obtenido.

Capítulo 5

Perspectivas y Recomendaciones

- Obtener películas delgadas de ZnO depositadas sobre Si de mayor espesor, con el fin de fabricar un transistor de película delgada (TFT) con corrientes de canal mayores.
- Realizar un estudio sobre la influencia de los tratamientos térmicos en la conductividad de la película.
- Llevar a cabo la optimización del TFT fabricado, modificando la estructura del dispositivo propuesto.
- Llevar a cabo la fabricación de Varistores con el polvo de ZnO obtenido.

Referencias

- [1] Tiburcio Silver A., superficies y vacío, 1, 87-91 (1989)
- [2] R. Tugerman, O. Gershevitz, O. Palchik, M. Deutsh, B. M. Ocko, A. Gedanken y C.N. Sukenik, Crystal Growth & Design. Vol. 4, No. 1, (2004)169-175
- [3] J Nanopart Res (2011) 13:2205–2212
- [4] N R Aghamalyan, I A Gambaryan, E Kh Goulanian, R K Hovsepyan, R B Kostanyan, S I Petrosyan, E S Vardanyan y A F Zerrouk, Semicond. Sci. Technol. 18, (2003) 525-529
- [5] Gang Xiong, U. Pal, and J. Garcia Serrano, Journal of Applied Physics 101 (2007), 024317.
- [6] J. W. P. Hsu, D. R. Tallant, R. L. Simpson, N. A. Missert, and R. G. Copeland, Applied Physics Letters 88 (2006), 252103.
- [7] A. J. J. Bos, Nuclear Instruments and methods in Physics Research B 184 (2001), 3 -28.
- [8] C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, S.E. Burruel-Ibarra, H. Grijalva-Monteverde, M. Barboza-Flores, Optical Materials 27 (2005), 1235–1239
- [9] C. Coskun, D. C. Look, G. C. Farlow, y J. R. Sizelove, Semiconductor Science Technology 19 (2004), 752 – 754
- [10] D. De Muer, y W. Maenhout-van der Vorst, Physica 39 (1968), 123.
- [11] V. A. Nikitenko, K. E. Tarkpea, I. V. Pykanov, S. G. Stoyukhin. Journal of Applied Spectroscopy 68 (2001), 502
- [12] R. Navamathavan, Chi Kyu Choi, Eun-Jeong Yang, Jae-Hong Lim, Dae-Kue Hwang, Seong-Ju Park, Fabrication and characterizations of ZnO thin film transistors prepared by using radio frequency magnetron sputtering, Solid-State Electronics 52 (2008) 813–816
- [13] Fabrication and Comparison of ZnO Thin Film Transistors with Various Gate Insulators, George Cramer, NNIN REU 2006 Research Accomplishments

- [14] M. PEITEADO, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 [2] 77-87 (2005)
- [15] P. P.V., A.F. Jolov, Física del Estado Sólido, MIR, México, 1987
- [16] R. Serway, C. Moses, C. Moyer, Física Moderna, THOMSON, México, 2006
- [17] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98, 041301(2005)
- [18] Armando Gregorio Rojas Hernandez. “Aplicaciones de películas delgadas dopadas con erbio”, Tesis de Licenciatura Universidad Autónoma de Puebla, 1996
- [19] Pedro Gómez Vilda. “Fundamentos físicos de la informática”, Universidad Politécnica de Madrid, 2000
- [20] Rosa Elvia López Estopier. “Estudio de Efecto del Nitrógeno en la fotoluminiscencia de películas de SRO depositadas por LPCVD”, Tesis de Maestría INAOE, 2005
- [21] S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, John Wiley & Sons, 1981
- [22] Dainet Berman Mendoza. “Sensor de Radiación de Silicio y SRO con eficiencia mejorada en el UV”, Tesis de Doctorado INAO, 2005
- [23] S. Donati, “Photodetectors: Devices, circuits and applications”, Prentice hall, (1999).
- [24] Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich, “Fundamentals of Photonics”, John Wiley & Sons, Inc., 1991
- [25] Ming-Fu Li, “Modern semiconductor quantum physics”, world scientific publishing, 1994
- [26] Temistocles Mendivil Reynoso, Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de Óxido de Zinc, Tesis de Maestría en Ciencias (Física), Universidad de Sonora, 2010
- [27] C. Cruz-Vazquez, R. Bernal, S.E. Burruel-Ibarra, H. Grijalva-Monteverde, M. Barboza-Flores, Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors exposed to beta irradiation, Optical Materials, Vol. 27, Issue 7, Pages 1235-1239, 2005.

- [28] Klaus Ellmer, Andreas Klein and Bernd Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer Series in Materials Science, Volume 104, 2008
- [29] M. Ali Yıldırım, Aytunç Ateş, Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films, Optical Communications, 283, 1370-1377, 2010
- [30] Silvia Elena Burruel Ibarra, Síntesis de Nuevos Fósforos de ZnO y ZnO:Cu y su Caracterización Termoluminiscente, Óptica y Estructural, Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad de Sonora, 2009
- [31] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker, Inc., 2003
- [32] Silvia Elena Burruel Ibarra, Nuevo Método de Deposito por Baño Químico para la Síntesis de Películas Delgadas de ZnS y el Estudio de sus Propiedades Ópticas y Estructurales, Tesis de Licenciatura en Químico Biólogo, Universidad de Sonora, 2002
- [33] Leon I. Maissel, Reinhard Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, 1970.
- [34] Carlos Eduardo Rodriguez Garcia, Estudio de las propiedades Luminiscentes del $SrTiO_2:Eu^{3+}$, Tesis Maestría en Ciencias (Física de Materiales), Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, 2007.
- [35] B.D. Cullity, Elements of X-rays diffraction, Addison-Wesley Publishing.
- [36] J.E. Greene, Transitioning from the art to the science of the thin films: 1964-2003, Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol.21, S71-S73, 2003
- [37] Lilia Martínez Pérez, Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas de óxidos de Estaño, Circonio y Zinc, Tesis de Doctorado en Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, 2005
- [38] Hemenway, Henry & Caulton. Física Electrónica. Ed. Limusa, México 1980.