

# Estudio de las estructuras silicio poroso/óxidos conductores transparentes



Felipe Andrés Garcés Pineda

Facultad de Ingeniería Química

Universidad Nacional del Litoral

Requisito para la obtención del grado de

*Doctor en Química*

12 de Marzo 2013

# Universidad Nacional del Litoral

*Tesis presentada como parte de los requisitos de la  
Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de  
**Doctor en Química***

## **Estudio de las estructuras de silicio poroso/óxidos conductores transparentes**

**Autor:** Felipe Andrés Garcés Pineda

**Director:** Dr. Roberto Delio Arce

**Co-director:** Dr. Roberto Román Koropecski

**Jurados de la tesis:** Dr. Nora Pellegrini, Dr. Roberto Candal, Dr. Mario Passeggi (h)

Laboratorio de Semiconductores Nanoestructurados

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Facultad de Ingeniería Química (FIQ)

Universidad Nacional del Litoral (UNL)

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

12 de Marzo 2013

*A mi familia: Maria Aleida, Gloria Ines, Maria  
Laura, Julith Paulin y Cristian Camilo.  
Por todo lo que representan en mi vida.*

*Vive el águila en su nido,  
el tigre vive en la selva,  
el zorro en la cueva ajena,  
y en su destino incostante,  
sólo el gaucho vive errante  
donde la suerte lo lleva.*

*Martín Fierro.*

## Agradecimientos

Agradezco enormemente a mis directores de tesis Roberto Arce y Roberto Koropecki por abrirme las puertas al laboratorio del PSG, y de haber soportado y corregido todos mis desaciertos académicos y personales. Nuevamente muchas gracias. También quiero agradecer a mis compañeros y amigos del grupo: Fede, Nico, Leandro, Cuchu, Pablo, Oscar, Emanuel, Liliana y Ariel, por su colaboración y aliento durante estos años. Sin ellos este camino hubiese sido tortuoso y poco llevadero. En particular agradezco a Nico, Fede, Lea y Cuchurt por dedicar tiempo a complementar y proveer su conocimiento en pro de mi desarrollo académico. También por promover todo tipo de actividades culturales, deportivas, gastronómicas y gastro-astronómicas.

Les agradezco mucho al resto de integrantes del PSG por su tiempo y apoyo en cada momento: Al Jefe Roman, Javier, Mario, Miriam y Pulga. Todos siempre con la mejor predisposición a la hora de participar en el desarrollo de este trabajo. Agradezco también al Secegrin y a los técnicos del Taller, en especial a Ramón Savedra quién siempre estuvo ahí, en el lugar indicado y siempre con una solución.

A mi familia, siempre le estaré agradecido por su apoyo y compañía incondicional: A mi abuela Maria Aleida, a mi madre Gloria Ines, a mi novia Laura, a mi hermana Julith Paulin, a mi hermano Cristian Camilo. También a todos mis amigos en Colombia: Pirris, Juan, Mauro, Miguel, Leo, Fercho, Jhon Edison, Naty, Jessi, Yula, Mota, Ivan, Vero y ex-compañeros de la Uni-Quindío mil gracias por su soporte a la distancia.

También quiero agradecer a toda la legión de Colombianos que están en Santa Fe y en otras provincias desarrollando sus trabajos de tesis. En especial quiero agradecer a el viejo Dani, Adalberto, Nico, Vanesa, Sandra, Anderson, Jhoana y Miller. Gracias a ellos la tierrita siempre estuvo cerca.

Agradezco a mis ex-compañeros del GMM&N en Colombia, por sus recomendaciones y consejos a la distancia: Aminta, Octavio, Diego, Angelita, Viviana, Fabian, Daniel, Edgar, Carlos, Martha, Hugo, German y Luis.

Finalmente agradezco a la Agencia (ANPCyT), CONICET y a las Facultades de Ingeniería Química (FIQ) y de Bioquímica y Ciencias Biológicas (FBCB) de la Universidad Nacional del Litoral, por brindar los espacios, la infraestructura y todas las facilidades necesarias para llevar a cabo este objetivo.

## Resumen

El silicio poroso es un material que se puede obtener por anodizado electroquímico de superficies de silicio. Eligiendo convenientemente los parámetros de fabricación es posible obtener estructuras porosas, constituidas de poros cilíndricos de una gran relación de aspecto. De este modo es posible fabricar poros del orden del micrón de diámetro (Silicio macroporoso). Los poros generados en estas condiciones crecen según direcciones cristalinas específicas, y de no existir un marcado previo de la superficie su distribución es aleatoria. Alternativamente, el uso de una “plantilla” generada de diversas formas puede dar lugar a un crecimiento ordenado de los poros cilíndricos. Las estructuras de silicio poroso poseen un área específica muy grande que permite una fuerte interacción con el entorno, brindando además particularidades a su respuesta óptica y eléctrica. Esto lo hace sumamente atractivo entre otras cosas para su empleo en sensores y también en dispositivos fotovoltaicos. En todos estos casos su uso ha representado una alternativa interesante, y es aún objeto de estudio. La respuesta del material poroso se puede modificar depositando sobre él compuestos cerámicos como los óxidos transparentes y conductores (TCO). Para este fin se usan técnicas como la vía sol-gel, spray pirólisis ó técnicas físicas de deposición como el “sputtering”. Este último es un método con el cual se logra una mayor reproducibilidad, pero económicamente es menos atractivo que el del sol-gel. Dentro de los TCO más comúnmente usados en aplicaciones del tipo fotovoltaicas o de sensores, se encuentran el óxido de estaño, el óxido de estaño e indio, conocido como ITO, y el óxido de zinc. Estas estructuras modificadas, aplicadas a celdas fotovoltaicas se utilizan como contacto frontal dado que se comportan como una trampa de luz. Además, el contacto entre el óxido transparente colector y el silicio puede mejorar notablemente por un aumento en la superficie de contacto. Para caracterizar las estructuras obtenidas se utilizan técnicas de microscopía SEM, Rayos-X, espectroscopía de reflectancia, espectroscopía IR y microscopía de fuerza atómica. Además

estos dispositivos se caracterizan eléctricamente a través de las curvas características J-V de las diferentes combinaciones. Para esto normalmente se utilizan configuraciones coplanares y tipo sándwich.



## Abstract

Porous silicon (PS) can be obtained by electrochemical anodizing of silicon surfaces. By appropriately selecting adequately the fabrication parameters it is possible to obtain porous structures constituted by cylindrical pores with a great aspect ratio. In this way, pores of around one micron in diameter can be manufactured (macroporous silicon). The pores generated under these conditions grow according to specific crystal directions and, if the silicon surfaces is not pre-marked, their distribution is random. Alternatively, the use of a template generated by different methods can lead to an ordered growth of cylindrical pores. The PS structures have a large specific area that allows a strong interaction with the environment, providing typical characteristics concerning their optical and electrical responses. This makes PS extremely attractive for many applications, such as sensing or photovoltaic devices. In all cases, this material has represented an interesting alternative which is, still under study. The response of the porous material may be modified by depositing onto it, ceramic materials like transparent conducting oxides (TCO's). For this purpose, techniques such as sol-gel, spray pyrolysis or physical deposition, like sputtering, are used. The latter is a method in which there is a better reproducibility, but results economically less attractive than the sol-gel method. Among the most commonly used TCO, for applications such as photovoltaic or sensing devices, are the tin oxide, indium tin oxide (known as ITO) and zinc oxide. These modified structures are used in photovoltaic devices as front contact layers since they behave like a light trap. Moreover, the contact interface between the TCO and the PS layer can improve the electrical characteristics of the device by increasing the contact surface. Microscopy techniques like scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM), X ray diffraction, reflectance spectroscopy and IR spectroscopy were used in order to characterize the obtained structures. Also, the different fabricated structures were electrically characterized by J-V curve measurements. Normally, this is carried out with coplanar and sandwich electrical configurations.

# Índice general

<b>Dedicatoria</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Índice general</b>	<b>viii</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Aspectos históricos generales . . . . .	1
1.1.1 Aplicaciones eléctricas . . . . .	4
1.1.2 Sensores de temperatura . . . . .	4
1.1.3 Aplicaciones ópticas . . . . .	4
1.1.3.1 Conversión de energía y Sensores . . . . .	5
1.2 Óxidos transparentes y conductores (TCO) . . . . .	5
<b>2 Materiales y antecedentes</b>	<b>10</b>
2.1 Silicio Poroso . . . . .	10
2.1.1 Antecedentes . . . . .	11
2.1.1.1 Obtención del Silicio poroso . . . . .	12
2.1.1.2 Reacciones de disolución . . . . .	12
2.1.1.3 Celda electrolítica . . . . .	16
2.1.1.4 Condiciones de anodizado . . . . .	19
2.1.1.5 Morfología del poro . . . . .	21
2.1.1.6 Silicio Macroporoso . . . . .	25

2.2	Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) . . . . .	29
2.2.1	Antecedentes . . . . .	30
2.2.1.1	Aplicaciones del Óxido de estaño . . . . .	31
2.3	Óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) . . . . .	37
2.3.1	Antecedentes . . . . .	38
2.3.1.1	Estructuras típicas del $\text{ZnO}$ . . . . .	39
2.3.1.2	Nanoestructuras y procesos de crecimiento . . . . .	40
2.3.1.3	Aplicaciones del $\text{ZnO}$ . . . . .	41
2.4	Aluminio poroso ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) . . . . .	43
2.4.1	Antecedentes . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Técnicas experimentales</b> . . . . .	<b>45</b>
3.1	Fabricación de silicio poroso . . . . .	45
3.1.1	Celda electroquímica . . . . .	46
3.1.2	Montaje experimental para la obtención de SP . . . . .	48
3.1.3	Limpieza de los sustratos de silicio cristalino . . . . .	50
3.2	Síntesis de ( $\text{SnO}_2$ ) . . . . .	50
3.2.1	Deposición de ( $\text{SnO}_2$ ) por baño químico . . . . .	53
3.2.2	Deposición de $\text{SnO}_2$ por Spray Pirólisis . . . . .	55
3.3	Síntesis de $\text{ZnO}$ . . . . .	58
3.3.1	Deposición de $\text{ZnO}$ por rocío pirolítico . . . . .	61
3.4	Fabricación de alúmina porosa . . . . .	62
3.5	Caracterización morfológica y estructural . . . . .	63
3.5.1	Microscopía . . . . .	63
3.5.1.1	Microscopía óptica . . . . .	64
3.5.1.2	Microscopía AFM . . . . .	66
3.5.1.3	Microscopía SEM . . . . .	67
3.5.2	Difracción de rayos X . . . . .	69
3.5.2.1	Mosaicidad . . . . .	73
3.5.3	Espectroscopía óptica . . . . .	74
3.5.3.1	Transmitancia en el Infrarrojo . . . . .	76
3.6	Caracterización electrónica . . . . .	77
3.6.1	Efecto Hall . . . . .	79
3.6.2	Curvas J–V a temperatura ambiente . . . . .	81

<b>4 Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis</b>	<b>83</b>
4.1 Efecto de la temperatura . . . . .	83
4.2 Efecto del espesor . . . . .	85
4.3 Degradación estructural (Mosaicidad) . . . . .	90
4.4 Propiedades eléctricas . . . . .	95
<b>5 Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico</b>	<b>99</b>
5.1 Funcionalización del SP . . . . .	99
5.2 Efectos del dopante sobre la estructura del SnO <sub>2</sub> . . . . .	101
5.3 Propiedades eléctricas . . . . .	108
5.3.1 Curvas J–V . . . . .	108
<b>6 Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis</b>	<b>114</b>
6.1 Silicio macroporoso/SnO <sub>2</sub> :F . . . . .	115
6.1.1 Propiedades eléctricas, características J–V . . . . .	116
6.2 Efecto de la oxidación del sustrato de SP . . . . .	119
6.2.1 Heteroestructuras de c–Si/SP/SiO <sub>x</sub> . . . . .	119
6.2.2 Heteroestructuras de c–Si/SP/SiO <sub>x</sub> /SnO <sub>2</sub> :F . . . . .	122
6.3 Efecto del espesor de SnO <sub>2</sub> :F . . . . .	125
6.4 Dependencia de la corriente con la intensidad de luz . . . . .	127
6.4.1 Doble generación y modelo de diodos híbridos . . . . .	127
<b>7 Depósitos de ZnO por spray pirólisis</b>	<b>141</b>
7.1 Efecto de la concentración del dopante . . . . .	141
7.1.1 Mosaicidad estructural . . . . .	150
7.1.2 Propiedades eléctricas . . . . .	159
7.2 Heterojunturas SP/ZnO . . . . .	165
<b>8 Marcado de silicio cristalino</b>	<b>170</b>
8.1 Alumina porosa . . . . .	171
8.2 Marcado de la superficie . . . . .	178
8.2.1 Marcado con plantillas de alúmina . . . . .	178
8.2.2 Marcado con fotolitografía . . . . .	181
<b>9 Conclusiones y proyección del trabajo</b>	<b>185</b>
9.1 Conclusiones generales . . . . .	185
9.2 Proyección a futuro . . . . .	188

<b>A Procesos sol-gel</b>	<b>190</b>
A.1 Hidrólisis y condensación . . . . .	191
A.1.1 Metales de transición . . . . .	192
A.1.1.1 Química de los precursores inorgánicos . . . . .	192
A.1.1.2 Química de los alcóxidos metálicos . . . . .	198
<b>Referencias</b>	<b>203</b>

## Publicaciones

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se han publicado los siguientes artículos basados en los resultados obtenidos:

### Publicaciones Internacionales

- F.A. Garcés, N. Budini, R.R. Koropecski, R.D. Arce. *Structural mosaicity and electrical properties of pyrolytic SnO<sub>2</sub>:F thin films*. Thin Solid Films, 531(2013)172-178
- F.A. Garcés, R. Urteaga, L.N. Acquaroli, R.R. Koropecski, R.D. Arce. *Current-Voltage characteristics in macroporous silicon/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F heterojunctions*. Nanoscale Research Letters, 7:419(2012).
- F.A. Garcés, R. Urteaga, L.N. Acquaroli, A. Dussan, R.R. Koropecski, R.D. Arce. *Structural properties of porous silicon/SnO<sub>2</sub>:F heterostructures*. Thin Solid Films, 520(2012)4254-4258.

### Publicaciones nacionales

- F. Garcés, L. N. Acquaroli, A. Dussan, R. R. Koropecski, R. D. Arce. *Junturas SP/SnO<sub>2</sub>:F. Efecto del dopaje en las propiedades eléctricas y estructurales*, ANALES AFA, Vol. 22, Pag. 32-36, N° 2, ISSN 0327-358X (2010).
- F. Garcés, L.N. Acquaroli, R.D. Arce. *Fabricación y caracterización de nanoporos ordenados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: obtenidos por anodización electroquímica del aluminio*, Revista de la Asociación Argentina de Materiales, Vol. 7 N°1, ISSN 1668-4788 (2010).

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Aspectos históricos generales

La construcción de dispositivos de microelectrónica tiene una gran historia de invenciones, y descubrimientos en ciencia básica. El control de los elementos en un circuito, la fabricación de diodos y dispositivos de “switching” son las aplicaciones mas críticas en la industria de microelectrónica. Este último comenzó como triodo en tubos de vacío y ahora son generalmente transistores. Los diodos pasan corriente fácilmente en una dirección. El diodo original fué inventado en 1905 por J. Ambrose Flemming, basándose en las observaciones hechas en los laboratorios de “Edison Electric”. Un diodo en vacío contiene un filamento caliente, el cual emite electrones sobre una placa metálica colectora que sirve de ánodo. Los electrones fluyen solo desde el filamento hacia el colector. El año siguiente Lee DeForest creó el triodo en tubos de vacío y la revolución electrónica dio inicio.

El triodo en vacío consiste de un cátodo caliente, una grilla (a la que se le puede poner tensión) y un ánodo. Esta combinación funciona como un diodo modificado por la grilla de alambre. Un pequeño cambio en el potencial de la grilla produce un gran cambio en la corriente entre el cátodo y el ánodo. Por lo tanto, el triodo permite la amplificación de señales débiles. Esta propiedad de amplificar la señal es esencial tanto para circuitos analógicos como para circuitos digitales. Entre 1906 y mediados de 1950, los tubos en vacío fueron desarrollados y adaptados en aplicaciones más especializadas con diferentes estructuras internas y sofisticadas, con el fin de modificar el flujo de electrones. Desafortunadamente, los tubos, como los bulbos de luz incandescente, tienen un tiempo de vida muy limitado y además consumen grandes cantidades de energía, buena parte de la cual se disipa como calor. Incluso en el desarrollo de tubos

miniaturas no se ha podido reducir este problema. Los tubos de vacío aún son usados en transmisores de radio, televisores, etc. Debido a los problemas que presentan estos dispositivos, su vida media útil decrece dramáticamente. Esta situación permite a la industria microelectrónica estudiar nuevas vías de producir dispositivos con estos efectos de “switching”.

La solución al problema de los tubos fué encontrada en los transistores de uniones bipolares, inventado en 1947 en los laboratorios de telefonía Bell por John Bardeen, Walter H. Brattain, y William Shockley. El dispositivo original fue obtenido de un trozo de Germanio (Ge) y haciendo difundir metales desde los contactos hacia la matriz del cristal. El dispositivo poseía un control efectivo de la corriente y produjo una amplificación similar a los tubos de vacío, pero con la ventaja de que no emitía calor y consumía poca potencia. A medida que los diseños fueron progresando, el rendimiento fue mejorando marcadamente. Aunque el transistor de Ge fue revolucionario, este no fue una solución práctica a largo plazo. El Germanio tiene una energía de gap bastante baja, haciéndolo relativamente conductor a temperatura ambiente. Esta propiedad permite que la corriente se filtre en reversa a través del dispositivo, en una situación en la que se supone que no debería comportarse como un conductor. Esta filtración causa un consumo de grandes cantidades de potencia en el circuito y se obtienen menores ganancias de amplificación. La solución a este problema se obtuvo cambiando el Ge por Silicio (Si). Esto permitió la fabricación de una nueva generación de transistores.

El cambio inmediato a dispositivos basados en Si ocurrió rápidamente. Esto debido a que el silicio tiene un gap más grande y consecuentemente el Si puro es menos conductor a temperatura ambiente que el Ge. El uso de silicio redujo dramáticamente el filtrado de corriente y potencia en el circuito. Sin embargo la mayor razón es que el silicio posee mayor estabilidad y reproducibilidad cuando capas aislantes y contactos son producidos sobre el mismo.

Otro dispositivo que impactó la industria microelectrónica fue el transistor de efecto de campo a principios de 1930. En este caso el control de la corriente se basó en el vaciamiento de cargas resultantes por la presencia de un voltaje inverso en la unión del diodo. Este dispositivo tiene mucho más control en la resistencia del electrodo comparado con el transistor bipolar.

El desarrollo de la tecnología de Si, y su éxito, hizo que fuese necesario optimizar los dispositivos a base de este material. Para esto se tuvo que pensar en métodos que permitieran remover las impurezas y métodos para crecer grandes monocristales de Si. Esto se resolvió, mejorando hacia los años 60 un método inventado en 1916 por Czochralski. En 1960 se obtenían obleas con tamaños de 25 mm, hoy en día esta del orden



de 300 mm. Otra manera de crecer Si con altos grados de pureza, fué desarrollada en 1950 por la compañía Siemens, la cual implementó la reacción de Si con HCl produciendo diclorosilano  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , y luego una purificación de ese compuesto por métodos químicos clásicos, como la destilación.

Por otro lado la miniaturización de los circuitos integrados fué, y es, un gran tema de interés. Este tópico básicamente fué implementado en 1958 por Jack Kilby en Texas Instrument. Esto impactó de tal manera, que recibió mucha atención la investigación sobre circuitos integrados. Áreas como la optoelectrónica se vieron favorecidas tras diseñar el primer diodo de emisión de luz (LED, sigla en inglés Light Emitting Diode). Esto fué realizado en 1955 por R. Braunstein el cual describió la electroluminiscencia en varios semiconductores. De ahí en adelante se diseñaron dispositivos con emisiones en el visible, diodos tipo “laser” utilizando la combinación de elementos del grupo III y V de la tabla periódica (GaAs–GaP).

Lo anterior solo fué una fracción de algunos descubrimientos remarcables que permitieron el desarrollo de la microelectrónica y motivó a muchos más desarrollos, que posteriormente beneficiaron la optoelectrónica en general.

Combinando dos hechos, por un lado la utilización del Si para la microelectrónica, y por otro las propiedades ópticas del silicio poroso, hace que se torne interesante el estudio de dispositivos basados en este material. El silicio poroso se fabrica a partir de una oblea de silicio cristalino por medio de un ataque electroquímico con una solución de HF. Según los parámetros de fabricación se pueden generar estructuras con diferentes propiedades eléctricas y ópticas, también es posible la formación de uniones P–N. El uso de estas estructuras porosas como parte fundamental de dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos requiere que las propiedades eléctricas y ópticas sean estudiadas. Como su nombre indica, el silicio poroso posee una estructura tipo esponja con columnas y poros interconectados entre sí.

Numerosos autores, entre ellos Turner [1], Canham [2, 3] y Parkhutik [4] han estudiado los mecanismos de formación de SP sobre obleas de silicio cristalino, en donde se observa la variedad de soluciones y de concentraciones de HF utilizadas con el fin de mejorar la formación de los poros en las obleas de c–Si.

A continuación haremos una introducción referida a dos de las aplicaciones más estudiadas en los dispositivos basados en SP, como son las eléctricas y las ópticas.

### 1.1.1 Aplicaciones eléctricas

El SP tiene una relación superficie/volumen muy grande lo que resulta conveniente para su aplicación en dispositivos de sensado, ya sea de gases, o analitos líquidos. Varios autores han publicado trabajos sobre los cambios de las propiedades eléctricas en la capa porosa, asociados con la presencia de diferentes analitos. Actualmente, se siguen estudiando los diferentes mecanismos de conducción que se observan en estas estructuras: como el que ocurre cuando el semiconductor forma un contacto Schottky con una capa metálica, esto fué analizado por Pavesi [5], Ben Chorin [6, 7] y Martín-palma [8], Simons [9], Diligenti [10] y Theodoropoulou [11], reportando los efectos de un contacto óhmico sobre la estructura de silicio poroso, mientras que Balagurov [12–14] publicó los efectos de carga espacial atrapada (SCLC). Estos mecanismos son los que controlan normalmente el transporte en las capas porosas, ya sea por el contacto SP/Metal o por la interfase c-Si/SP.

### 1.1.2 Sensores de temperatura

Uno de los principales parámetros para tener en cuenta en la utilización de dispositivos electrónicos es la temperatura. En la actualidad muchos de los dispositivos electrónicos llevan incorporados diferentes sensores de temperatura con el fin de controlar esta variable, mejorando así su respuesta. En los últimos años se han reportado diferentes trabajos por Baratto [15, 16] y L. Pancheri [17, 18], donde se estudia la dependencia con la temperatura y la humedad de los sensores basados en SP, estableciendo la posibilidad de integrar sensores de humedad y temperatura dentro de chips basados en silicio. Actualmente trabaja en este tema el grupo de Salonen [19, 20] quienes desarrollaron capas porosas que permiten obtener coeficientes de temperatura elevados para termistores y respuestas a diferentes porcentajes de humedad.

### 1.1.3 Aplicaciones ópticas

La eficiencia de emisión representa un factor muy importante en el desarrollo de dispositivos basados en SP para aplicaciones ópticas. Los dispositivos de este tipo han sido estudiados por Feng [21], Fauchet [22], y Pavesi [23], también como fotodetectores por Yu [24], Tsai [25], y Rossi [26]. Otros autores como Prasad [27] y Vitanov [28] han reportado el uso de las películas de silicio poroso como capa antireflectivas sobre celdas solares. Generalmente todos los trabajos orientados al estudio de las propiedades de emisión, se han volcado al silicio nanoestructurado, ya que en estas estructuras el confinamiento de portadores genera un gap amplio y un incremento en la probabilidad

de transición. Estos efectos de confinamiento no se pueden obtener con las estructuras de silicio macro-poroso, ya que las dimensiones características son muy superiores a las del nano-poroso. Por ende para estas estructuras se trata de generar otro tipo de configuraciones, como los cristales fotónicos (estructuras ordenadas) y con la combinación de óxidos transparentes y conductores generar la emisión de luz.

### 1.1.3.1 Conversión de energía y Sensores

La primera aplicación de una capa de silicio macroporoso (SMP) como capa antirreflexiva (CAR) para celdas solares basadas en silicio policristalino fué reportado en 1982 [27]. Esto define el punto de partida en la búsqueda de un proceso simplificado de fabricación de SMP para obtener CAR y estructuras con un emisor selectivo. Los materiales extensamente mas utilizados para la fabricación de CAR son por ejemplo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_3$ .

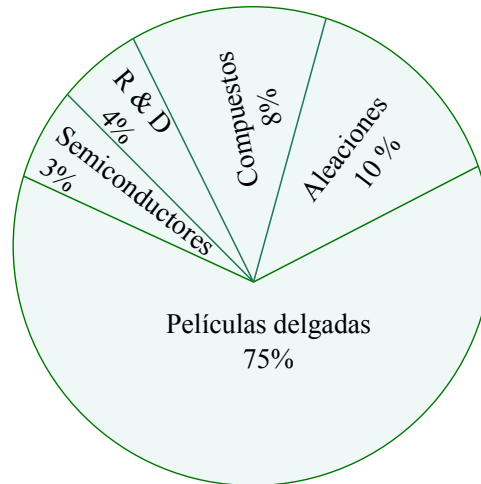
Desde la década de los 90 se ha reportado la fabricación de dispositivos fotodetectores basados en SP. Yu y Wie [24] fueron unos de los pioneros en fabricar una estructura de metal-semiconductor-metal (MSM), como un detector fotoconductor con una respuesta espectral buena a una longitud de onda de 628 nm. En los últimos años se han reportado resultados de fotodiodos con respuesta espectral en el rango infrarrojo a una longitud de onda 1.55  $\mu\text{m}$  [29] y con bajas corrientes de saturación a oscuras [26].

## 1.2 Óxidos transparentes y conductores (TCO)

Los óxidos transparentes y conductores son materiales que se utilizan en diversos dispositivos que forman parte de nuestra vida diaria. Estas aplicaciones se encuentran mayormente distribuidas en tecnologías de “display”, tales como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), películas delgadas para celdas solares y “smart windows”. En el presente, TCOs como el óxido de indio dopado con estaño (ITO), es comúnmente usado como electrodo transparente, especialmente en aplicaciones que implican superficies grandes. En la Figura 1.1 se presenta el rápido crecimiento de consumo de Indio en el mundo. El suministro de este durante los últimos 20 años ha sido poco sostenible [30], mientras que el mercado de pantallas (LED) y aplicaciones en general se sigue expandiendo. Alternativamente muchos investigadores han comprometido esfuerzos para encontrar otros candidatos y tener variantes al consumo de Indio.

Con el descubrimiento de los TCOs tipo  $p$  se generó un nuevo campo en optoelectrónica [31]. En contraste con los electrodos pasivos, se hizo posible el uso de con-

ductores transparentes como componentes activos. Esto tiende a la generación de nuevas aplicaciones como diodos (LED) que emiten en el azul o ultravioleta (UV) [32–34]. Mas aún, permite diseñar dispositivos completamente transparentes [35, 36], aunque la fabricación de estos circuitos transparentes esta limitado experimentalmente [37].



**Figura 1.1:** Consumo de Indio en el mundo hasta el año 2004. La mayoría del indio usado esta orientado a aplicaciones de películas delgada [38].

Es evidente que el empleo de dispositivos a base de TCOs es cada vez mas sofisticado [39], y que la demanda por la implementación de otras alternativas se ha incrementado. Los procesos para la obtención de los TCOs necesitan algunos ajustes que permitan la obtención de sistemas que puedan ser usados en dispositivos de sensado. Bajo estas circunstancias es importante optimizar tanto las vias de síntesis, como las características intrínsecas del material. Entendiendo las propiedades fundamentales de estos materiales es un buen inicio para la mejora de los diseños que ya existen. El uso de técnicas sencillas y económicas permite indirectamente un control preciso de las propiedades fundamentales, que ayudaran a la obtención de materiales con altos rendimientos sobre superficies porosas, poliméricas, etc.

Debido a la versatilidad que tienen ambos materiales (Silicio poroso y los TCO), fueron utilizados como base de estudio en este trabajo de tesis. Utilizando las propiedades que cada uno ofrece por separado, se diseñaron experiencias que nos permitieron conocer más a fondo las características de los materiales cuando son acoplados (formando heteroestructuras), obteniendo dispositivos que pueden ser aplicados en diferentes campos de la optoelectrónica.

En este trabajo de tesis se desarrolló un estudio sobre la síntesis, fabricación y caracterización de la estructura de silicio macro-poroso con el fin de conocer el comportamiento eléctrico de la misma cuando es acoplada con TCOs como el  $\text{SnO}_2$  y el  $\text{ZnO}$ . Estas estructuras inicialmente fueron caracterizadas individualmente en película delgada y posteriormente se diseñaron heteroestructuras metal/semiconductor/TCO y metal/semiconductor/óxido/TCO. Estas configuraciones se eligieron ya que a largo plazo pueden ser utilizadas en dispositivos de sensado, debido a que ambos materiales (SP y TCO) poseen grandes áreas superficiales que en un principio permitirían magnificar la señal cuando es expuesto a atmósferas modificadas. Por consiguiente, se elaboró un trabajo de tesis que trate en forma directa algunos de los asuntos planteados, a partir de las posibilidades que brinda el silicio macroporoso acoplado con los TCOs de interés. Los objetivos que se plantearon al inicio de la tesis fueron los siguientes.

1. Optimización de los parámetros de preparación de silicio macroporoso por métodos electroquímicos a partir de diferentes tipos de silicio cristalino.
2. Preparación de silicio macroporoso ordenado, utilizando como plantilla para la generación de poros, estructuras de alúmina mesoporosa y patrones generados por técnicas de fotolitografía. Este objetivo consta de dos partes, la primera consiste en obtener los parámetros apropiados para generar plantillas de alumina y la segunda consiste en transferir la geometría al silicio cristalino a fin de generar silicio poroso ordenado.
3. Sintetizar a través de la vía húmeda soluciones con precursores de Sn y Zn para así generar depósitos de estos elementos oxidados utilizando técnicas afines a los procesos sol-gel.
4. Deposición sobre sustratos planos y sobre sustratos porosos de las soluciones precursoras de TCOs a través de la técnica de Spray pirólisis y baño químico, ambos combinados con procesos de recocido en hornos RTA (Rapid Thermal Annealing).
5. Medición de propiedades estructurales de los TCO depositados sobre los diferentes sustratos porosos (basados en silicio) y no porosos.
6. Medición de propiedades electrónicas del TCO sobre el silicio poroso bajo diferentes configuraciones de contactos (coplanares y tipo sandwich).
7. Elaboración de modelos que reproduzcan las características estructurales de los TCOs sintetizados y depositados sobre los sustratos.

8. Elaboración de modelos teóricos que permitan entender los procesos dominantes en el transporte de portadores de las estructuras metal/semiconductor/TCOs y metal/semiconductor/óxido/TCOs.

A partir de los objetivos propuestos en este trabajo de tesis se presentan estudios realizados utilizando macro-estructuras de silicio poroso acopladas con nanoestructuras de TCOs ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ), formando heterojunturas complejas. La organización del presente trabajo continúa de la siguiente manera.

- En el capítulo 2 se detalla las principales propiedades de los materiales bajo estudio, fundamentalmente las características destacables del SP,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  que fueron descubiertas desde sus comienzos hasta actuales aplicaciones encontradas en la bibliografía.
- En el capítulo 3 se presentan los detalles experimentales en forma general, donde se describen uno a uno los procesos básicos para la síntesis, fabricación de sustratos de silicio poroso, y capas de TCOs. También se describen los equipos utilizados para la caracterización estructural, óptica, morfológica y eléctrica de los materiales sintetizados.
- Gran parte de los TCOs que se utilizan en investigación de películas delgadas, son obtenidos a través de técnicas que involucran cámaras de vacío y fuentes de alta potencia (técnicas de “sputtering”, Chemical vapour deposition “CVD”). Es por esto que en el capítulo 4 se muestran los alcances y la versatilidad que tiene la técnica de spray pirólisis, acoplado al método de sol-gel para la obtención de películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  con altos grados de transparencia y óptimas propiedades eléctricas y estructurales.
- En el capítulo 5 se detallan los principales efectos que tienen los procesos sol-gel sobre las propiedades eléctricas y estructurales de los óxidos transparentes sintetizados y depositados sobre estructuras de SP. Esto, gracias a la implementación del método de baño químico, una vía de gran versatilidad y económica para la obtención de heteroestructuras.
- La información que se analizó en el capítulo 5, nos permitió volcar el proceso de investigación sobre la técnica de spray pirólisis, implementada en el capítulo 4. Gracias a esta metodología, en el capítulo 6 se muestran las propiedades eléctricas de varios tipos de heterojunturas fabricadas, utilizando como base el SP y como contacto tipo  $n$  el  $\text{SnO}_2$ . También se plantean y describen los modelos teóricos

para el transporte de carga en la juntura, que reproducen los comportamientos observados experimentalmente.

- En el capítulo 7 se utilizó la misma técnica de deposición, estudiada en el capítulo 4, para obtener capas conductoras de ZnO dopadas con Al y Mg utilizando la vía sol-gel para la obtención de las soluciones precursoras. A su vez se discuten los efectos de los dopantes usados sobre las propiedades estructurales y eléctricas de las capas simples y cuando hacen parte de una heterojuntura, como es el caso de la heterojunturas formadas con SP.
- Los estudios realizados en los capítulos 5, 6 y 7 fueron diseñados en base a silicio poroso desordenado. Aunque los dispositivos desarrollados con este sustrato provee buenos resultados en cuanto a la formación de uniones P-N, hay un gran interés en observar estos comportamientos sobre superficies porosas con cierto grado de ordenamiento. Es por esto que en el capítulo 8 se estudian dos vías de generación de patrones ordenados que permiten la transferencia de estos a través de plantillas generadas por medios electroquímicos y medios ópticos como la fotolitografía laser.
- Finalmente en el capítulo 9 se presentan las conclusiones generales, donde se destacan los principales resultados obtenidos durante todo el trabajo de tesis, y donde se discute la continuación del mismo con diferentes perspectivas.

## Capítulo 2

# Materiales y antecedentes

### 2.1 Silicio Poroso

El Silicio Poroso (SP) se puede fabricar por medio de la disolución anódica del silicio cristalino (c-Si) en soluciones acuosas u orgánicas que contienen ácido fluorhídrico HF. En sentido general un poro es la ausencia de material en el bloque de silicio, el cual tiene una determinada profundidad y un ancho o diámetro. Muchas de las capas porosas son de unos pocos  $\mu\text{m}$  de profundidad y los poros están generalmente formados uno al lado del otro y pueden estar interconectados en algún grado. La caracterización individual de los poros es realizada frecuentemente por técnicas como TEM (Transmission electron microscopy) y SEM (Scanning electron microscopy) para determinar la forma y el tamaño del poro. La tabla 2.1 muestra la clasificación del tipo y del tamaño del poro según su rango de diámetro, la cual es establecida por la guía IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)[40].

Claramente, el tamaño del poro solo tiene un sentido preciso cuando la forma del poro es bien definida y conocida, como por ejemplo para bajas porosidades de silicio macroporoso y algunos casos de mesoporoso, pero para la forma del microporoso es difícil definirla. La morfología del poro se usa como parámetro que caracteriza las

Diámetro de poro (nm)	Tipo de poro	Electrólito
$\leq 10$	Micro	HF:H <sub>2</sub> O (25 %)
10-50	Meso	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (10 %)
$> 50$	Macro	HF:H <sub>2</sub> O (2.5 %) o HF:DMF

**Tabla 2.1:** Clasificación tamaño de poro según IUPAC.



propiedades de la forma del poro (ramificado, electropulido, alisado, etc.), orientación e interconectado de los poros, entre otros. Es muy difícil de caracterizar sistemáticamente la morfología del SP, ya que tiene una gran variedad de detalles con respecto a las modificaciones en el tamaño de poro, forma y distribución espacial.

### 2.1.1 Antecedentes

Desde el descubrimiento de este, dos décadas atrás un gran número de investigaciones al respecto han sido realizadas, estos resultados han revelado que el SP posee una rica diversidad de morfologías en función de numerosos factores [41]. En consecuencia, varias teorías han evolucionado tratando de elucidar los mecanismos que gobiernan la formación y por ende la morfología del SP. Dentro de este grupo se enmarcan Uhler y Turner [1, 42] quienes sugieren al rededor de 1950 que la superficie del c-Si es cubierta por una película de color café de  $(\text{SiF}_2)_x$  que se produce durante el proceso de disolución. Luego Memming y Schwandt propusieron que la película de color café oscuro es el resultado del producto de disolución/precipitación de  $\text{Si}^0$  amorfo, que resulta de dos pasos de desprotonación [43].

Pero a principios de 1970 se reportaron pozos y canales sobre sustratos de c-Si tipo  $n$  durante la anodización con soluciones de HF. En el proceso, observaron corrientes altas cuando es sometido a un potencial anódico, y esto fué atribuido al rompimiento de la barrera del c-Si [44, 45]. A principios de los 80 se estableció que esta película de color café formada tras el anodizado del c-Si, corresponde a un material poroso que posee la misma estructura monocristalina del sustrato de partida [46–48]. Muchas teorías sobre los mecanismos de formación han emergido, como la que sugirió en algún momento *Beal et al.* [49], proponiendo una zona de agotamiento de portadores y la presencia de esta se corresponde con la localización de corriente en la punta de los poros, en donde el campo es mucho más intenso. Posteriormente Unagami [50] postuló que la formación del SP es promovida por deposición de un hidruro de Silicio, sobre las paredes de los poros y así promoviendo la disolución preferencial de las puntas de los poros. Luego Lehmann y Föll [49–51] a principios de 1990 reportaron la formación de estructuras ordenadas, suaves y espaciadas de silicio macroporoso, usando iluminación trasera y pre-marcado de la superficie cristalina. El resultado de estas estructuras fué interpretado por ellos como la disolución de la punta del poro y que es limitada por la transferencia de masa en el electrolito, a su vez la tasa de transporte entre el bloque de silicio y el transporte de masa en el electrolito determina la morfología del SP. En síntesis este tipo de estructuras estudiadas por Lehmann y Föll son básicamente enmarcadas en el modelo de ancho de la

región de carga espacial (LSCR), que explica en gran parte la formación de estructuras macroporosas (ver Figura 2.1). En la Figura 2.1 se observa un esquema de la distribución de carga en el modelo de SCR de Lehmann y Föll, esta idea se fundamenta en el hecho de que hay una acumulación de portadores en la punta de los poros debido a los campos eléctricos altos que se presentan en estas terminaciones. La concentración de estos, produce poros que crecen con diámetros constantes y profundidades considerables. Se

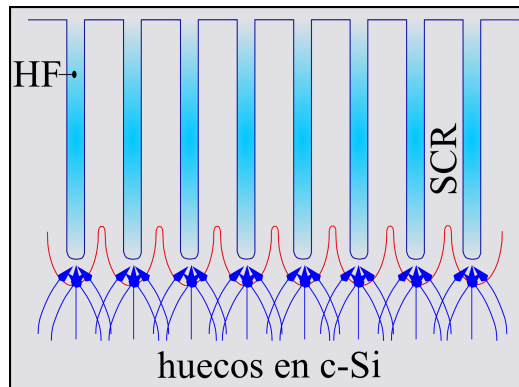


Figura 2.1: Región de carga espacial del SP (SCR).

puede obtener una gran variedad de morfologías en las películas (diámetro del poro, ancho del poro, y la dirección, etc.) con un solo tipo de silicio cristalino, según el sustrato (la orientación del monocristal, concentración y tipo de dopante) así como la composición del electrolito (pH, concentración del HF, relación soluto/solvente) [52].

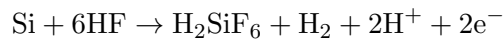
### 2.1.1.1 Obtención del Silicio poroso

Para la síntesis de las películas porosas hay que tener en cuenta varios tópicos, tales como: reacciones de disolución, celda electrolítica, condiciones de anodizado, etc. Las reacciones de disolución permiten entender los procesos de transferencia de masa que tiene la oblea de silicio con el electrolito utilizado. Por lo tanto, controlando las condiciones de anodizado como la iluminación, la composición del electrolito, concentración de HF y del solvente, y la densidad de corriente, se logran obtener sustratos porosos uniformes y homogéneos.

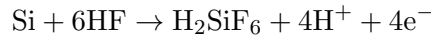
### 2.1.1.2 Reacciones de disolución

El mecanismo exacto de disolución química del silicio aún es una incógnita. Se han propuesto diferentes mecanismos. Sin embargo, se acepta generalmente que los portadores

positivos (huecos) son necesarios tanto para la formación de los poros como para el electropulido. Durante la formación del poro dos átomos de hidrógeno se involucran en la reacción por cada átomo de Si disuelto [53, 54]. La evolución de hidrógeno disminuye al aproximarse a la fase de electropulido y desaparece durante el electropulido. La eficiencia de la corriente es al rededor de 2 electrones por átomo de Si disuelto durante la formación del poro, y 4 electrones para el régimen de electropulido [49, 54, 55]. Las subreacciones anódicas se expresan de la siguiente manera.



Y durante el electropulido ocurre lo siguiente,



Finalmente el producto de silicio en solución de HF más estable es  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  o alguna de sus formas ionizadas. Esto significa que durante la formación del poro, solo dos de los cuatro electrones disponibles en el Si participan a través de una transferencia de carga interfacial, mientras que los dos restantes promueven la reducción del ión hidruro  $\text{H}^-$  y por ende la formación de hidrógeno gaseoso. A su vez durante el electropulido los cuatro electrones disponibles en la reacción son químicamente activos. Por otro lado

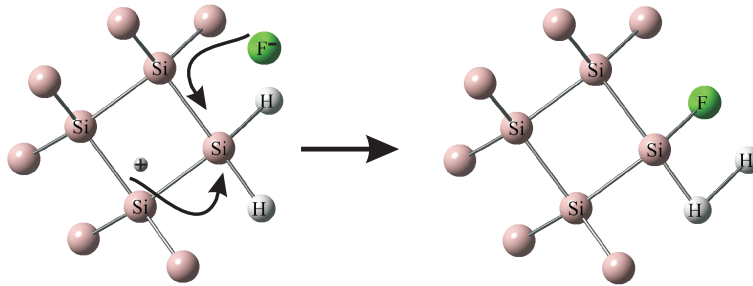


Figura 2.2: Inyección de huecos y ataque del enlace Si-H.

Lehmann y Gösele [56] propusieron otra alternativa al mecanismo de disolución el cual es un poco mas aceptado. Este se basa en un esquema de oxidación superficial, con captura de huecos y posteriormente la inyección de electrones, lo que genera especies de  $\text{Si}^{+2}$ . Acorde a la Figura 2.2, los enlaces de hidruro de silicio pasivan la superficie del silicio sin la presencia de huecos disponibles. Esta hipótesis está soportada por una evidencia experimental: la continua liberación de hidrógeno en forma gaseosa. La

disolución de los átomos en la superficie del Si involucra primero el enlace entre Si y el H, es decir enlaces covalente Si-H. Luego se produce el ataque de un ión fluoruro  $F^-$  sobre el enlace Si-H como se muestra en la Figura 2.2. En esta parte los enlaces de Si-H son modificados durante el anodizado y por ende la formación del enlace Si-F.

Posteriormente, si el enlace Si-F es establecido (Figura 2.3) debido a un efecto de polarización, otro ión  $F^-$  de la solución atacará al intermediario, seguido de una inyección de electrones sobre el sustrato y la posterior liberación de  $H_2$  gaseoso, como se muestra en la Figura 2.3.

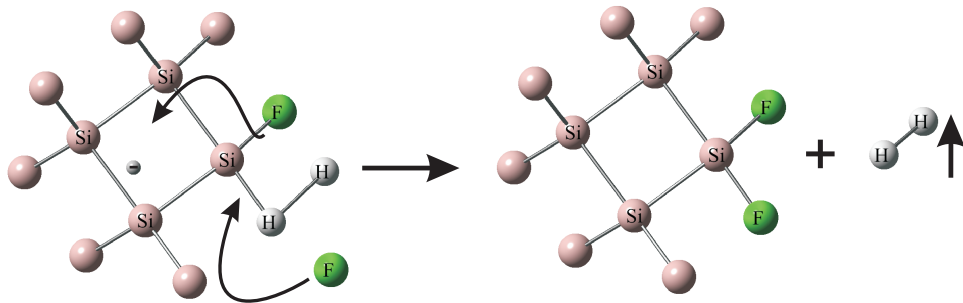


Figura 2.3: Segundo ataque de  $F^-$  y posterior liberación de  $H_2$ .

Una segunda sustitución de iones fluoruro sobre los enlaces posteriores de la molécula es efectuada debido a la alta electronegatividad de estos iones en solución, el detalle de este ataque se presenta en la Figura 2.4. En donde los átomos de silicio son removidos de la superficie por el ataque de iones  $F^-$ , esto conduce a la formación de un intermediario de reacción como el tetrafluoruro de silicio  $SiF_4$ .

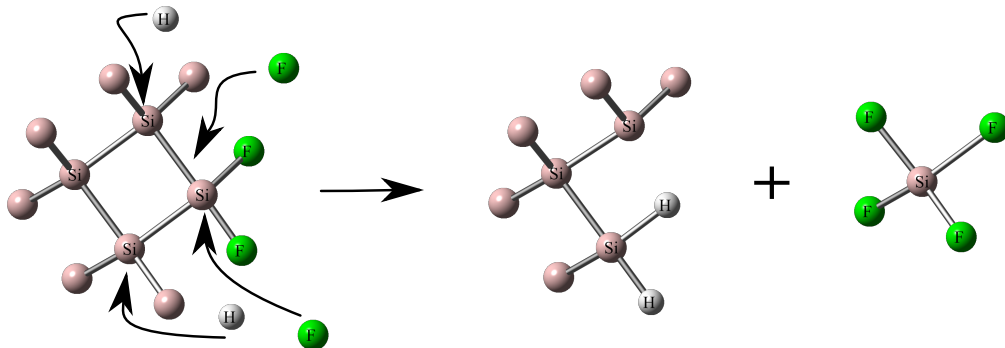


Figura 2.4: Formación del intermediario  $SiF_4$ .

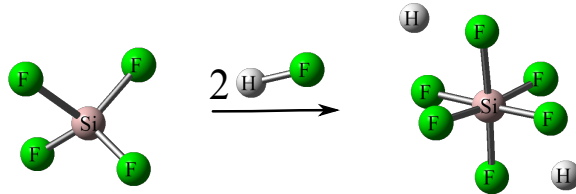


Figura 2.5: Formación de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  y posterior ionización.

Posteriormente, debido a que el intermediario  $\text{SiF}_4$  es muy inestable en medio ácido y fácilmente reacciona con  $\text{HF}$  (Figura 2.5), produce el ión de hexafluoruro de silicio  $\text{SiF}_6^-$  e hidrógeno molecular. Este proceso da lugar a la formación de las paredes del poro y consecuentemente el crecimiento del poro.

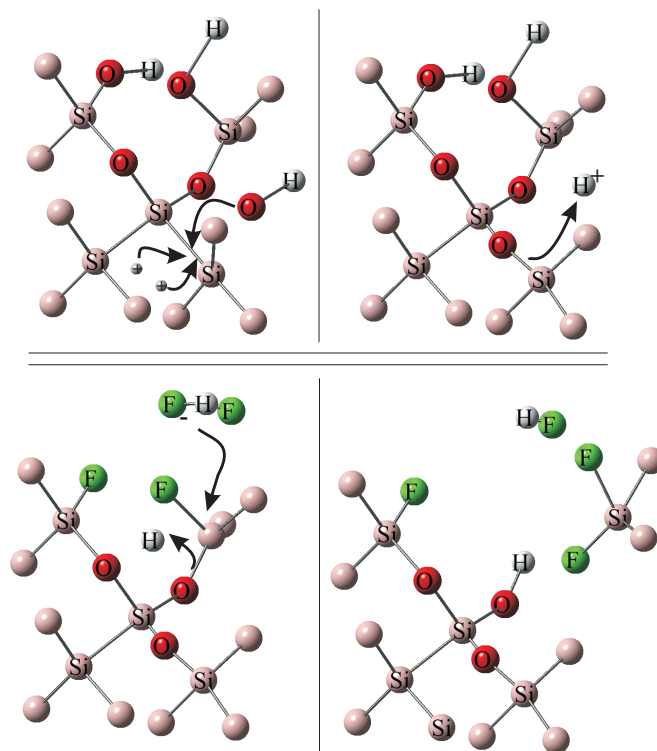


Figura 2.6: Reacción de electropulido

Si se aplica un alto potencial de anodización, se forma un óxido anódico sobre la superficie del silicio. Este proceso sugiere la formación de especies  $\text{OH}^-$  (hidróxilos) activas [57]. Estas especies  $\text{OH}^-$  difunden a través de la película de óxido y hacia

la interfase, resultando en la formación de puentes  $\text{-oxo-}$ , produciendo  $\text{Si-O-Si}$ . Este proceso involucra el consumo de 2 huecos como se observa en la Figura 2.6. El resultado es la pasivación de la superficie de silicio.

La disolución de este óxido anódico en HF involucra ataques nucleofílicos sobre el silicio por parte de los iones  $\text{F}^-$  enlazado en HF,  $(\text{HF})_2$  o  $(\text{HF})_2^-$  y a su vez el ataque electrofílico de iones  $\text{H}^+$  sobre los puentes  $\text{-oxo-}$  que presenta el silicio [58]. Este mecanismo es autolimitado y origina el proceso de electropulido de una película porosa de silicio. La existencia de  $(\text{HF})_2$  en el proceso [59], se confirma por la presencia de vapores de HF durante la reacción de disolución del  $\text{SiO}_2$ . [60].

### 2.1.1.3 Celda electrolítica

El proceso de reacción del silicio en presencia del HF es llevado a cabo tras el monitoreo constante de la corriente y el potencial de anodización. Por lo general, una corriente constante permite el mejor control de la porosidad y del espesor de la película porosa con buena reproducibilidad. La celda electroquímica más simple que se puede utilizar es la que se muestra en la Figura 2.7 [3]. La oblea de silicio actúa como ánodo y el cátodo es generalmente de platino (Pt), u otro material que sea resistente al ataque del HF.

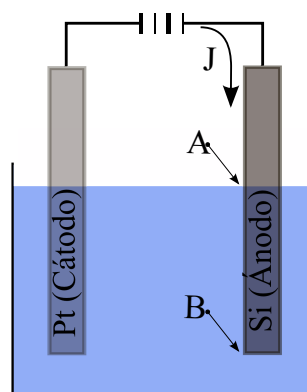
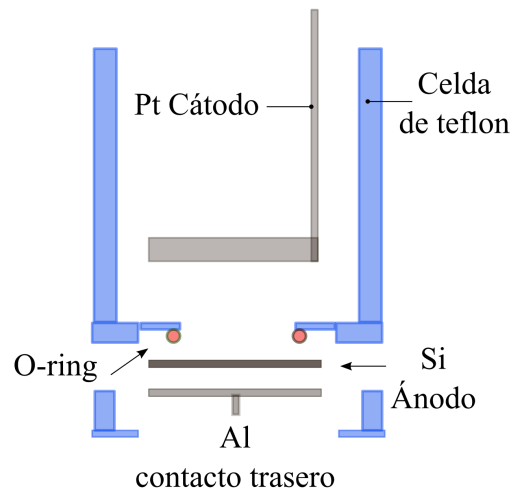


Figura 2.7: Sección transversal celda electrolítica simple

Normalmente el cuerpo de la celda se lo construye con polímeros como el teflon. Cuando se usa este tipo de celda, el SP se forma sobre toda la superficie que esta expuesta al HF, inclusive en los bordes de la misma. La ventaja de la geometría de esta celda es la simplicidad del equipamiento y la capacidad de poder anodizar estructuras de silicio/aislantes. La desventaja, es la inhomogeneidad de las películas porosas y el

espesor de las capas, esto debido a la caída de potencial no uniforme en toda la oblea. Debido a que la corriente fluye lateralmente a lo largo del volumen de la oblea de silicio, generando una diferencia de potencial entre la superficie de la celda (punto A de la Figura 2.7) y el fondo de la celda (punto B de la Figura 2.7). Esta caída de potencial a lo largo de la oblea genera gradientes de porosidad y espesor.

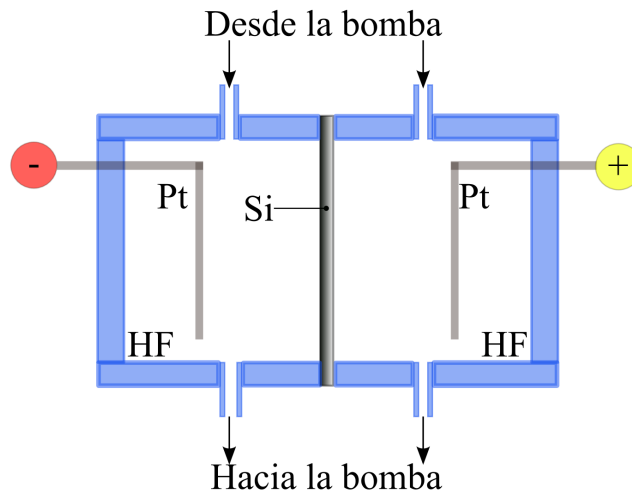


**Figura 2.8:** Sección transversal celda electrolítica con O-ring

El segundo tipo de celda electrolítica, es la celda que se observa en la Figura 2.8, denominada celda O-ring [61]. En esta celda se aprovecha la parte trasera del sustrato de silicio como contacto. Este contacto trasero debe ser metálico, preferentemente óhmico. Esto es necesario para obtener una distribución de corriente uniforme y por ende una película porosa sin gradientes y con espesor uniforme. Utilizando este tipo de celda electrolítica y teniendo en cuenta el contacto óhmico trasero, las películas resultantes son muy homogéneas excepto en las zonas muy cercanas al O-ring de contacto con la parte superior.

Un tercer tipo de celda electrolítica es la denominada doble tanque o celda doble [62], esta usa un electrólito en el contacto superior de la oblea de silicio como se muestra en la Figura 2.9. Este consiste de dos celdas en donde los electrodos de Pt están sumergidos y la oblea de silicio es usada para separar y aislar la dos celdas. La solución de HF utilizada es la misma para ambas anodizaciones de la cara pulida y del contacto posterior. Una bomba peristáltica se utiliza para hacer circular el electrólito. Este

proceso ayuda además a la remoción de burbujas de gas generadas en el proceso de reacción.



**Figura 2.9:** Sección transversal celda electrolítica doble

La uniformidad de la película porosa en este caso depende de la simetría de los electrodos de Pt que se utilizan. La polarización de la celda se realiza sobre los electrodos de Pt, haciendo circular la corriente de una celda a la otra. El lado posterior de la oblea de silicio actúa como cátodo secundario donde se efectúa la reducción del protón y posteriormente se genera hidrógeno, mientras que el lado frontal actúa como ánodo secundario, y en este lugar se forma el SP.

En la Figura 2.10 se muestra el esquema de la celda electroquímica que se utilizó en el desarrollo de esta tesis para la obtención de los sustratos porosos de c-Si. La celda que se muestra en la Figura 2.10 corresponde a un tipo de celda de O-ring en la cual el sustrato de silicio cristalino es metalizado con un contacto óhmico de aluminio antes de ser anodizado con el electrolito de HF. Con este contacto se asegura la homogeneidad de la película porosa y el espesor de la misma.

En la parte inferior de la celda de teflon se encuentra el soporte de aluminio que sirve como electrodo, en este caso el ánodo (electrodo positivo) soporta el sustrato de silicio sobre el cual se apoya el resto de la celda a través del O-ring que permite un sellado hermético de la celda. Dentro de la celda se ubica el cátodo de Pt (electrodo negativo).



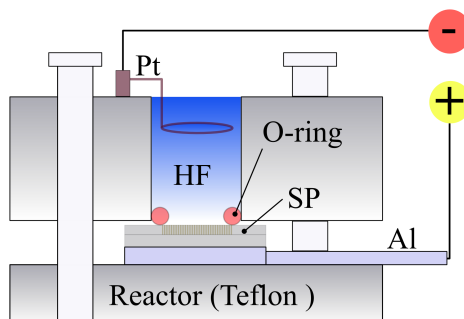


Figura 2.10: Sección transversal celda electrolítica usada para la formación de SP.

#### 2.1.1.4 Condiciones de anodizado

Las condiciones de anodizado son importantes para el proceso de formación de las películas porosas, en los cuales prima: la composición del electrolito, concentración de HF, iluminación, tipo de solvente (protico o aprotico) y densidad de corriente.

#### Electrólitos

En este grupo se consideran tres tipos de electrolitos. Entre estos se cuenta con los derivados del sistema HF-H<sub>2</sub>O, llamados “electrólitos acuosos” y normalmente abreviados como “aqu.”. Este grupo no solo incluye todas las mezclas de HF (40% p/w) en H<sub>2</sub>O, también incluye sales disueltas en H<sub>2</sub>O (ej. NH<sub>4</sub>F), algunos solventes orgánicos, tales como etanol (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH) y ácido acético (C<sub>2</sub>HOH). El uso de estas sustancias permite una reducción notable de la tensión superficial. Por lo tanto al reducir esta considerablemente, se disminuye la posibilidad de formar burbujas (H<sub>2</sub>), asegurando la obtención de superficies homogéneas. Otros factores que se pueden regular son el pH y la viscosidad.

El otro grupo de electrolitos lo constituyen las mezclas de HF en solventes orgánicos (Estas mezclas siempre incluyen un% de H<sub>2</sub>O, ya que el HF posee una concentración del 49%, estos normalmente se denominan “electrólitos orgánicos”. Una gran variedad de estos solventes orgánicos han sido utilizados. Entre estos se destacan el acetonitrilo (MeCN), N-N Dimetilformamida (DMF), y Dimetilsulfoxido (DMSO). La diferencia entre los electrolitos orgánicos y los acuosos, es que este último presenta en su curva característica J-V un valor crítico de densidad (J<sub>PS</sub>), este tópico se tratara mas adelante en detalle.

### Curvas J-V del sistema Silicio/electrólito

Cuando un potencial es aplicado a el Si en solución acuosa, se obtiene un flujo de corriente a través del sistema.

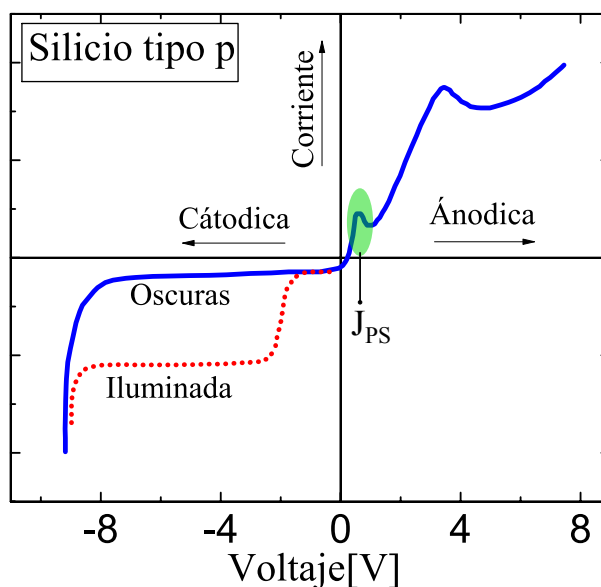


Figura 2.11: Curva J-V de reacción para Silicio tipo p, según *R.L. Smith et al.* [52].

Para cualquier flujo de corriente que pase a través de la interfase del Si/electrólito, esta debe cambiar desde una corriente electrónica a una corriente iónica. Esto significa que una reacción química tipo redox debe ocurrir en la interfase del Si. Por consiguiente al aplicar el potencial, este induce una reacción química precisa, la cual es fundamental para la formación del SP. En la Figura 2.11 y 2.12 se muestran las típicas curvas J-V para dos sustratos tipo *p* y tipo *n* respectivamente, en solución acuosa de HF [52]. La unión semiconductor/electrólito, se asemeja al comportamiento de un diodo Schottky con algunas diferencias. Las corrientes en reversa son 3 ordenes de magnitud más altos que en un diodo Schottky normal. Otra anomalía es que el voltaje de circuito abierto para Si dopado tipo *n* y tipo *p*, no es consistente con la diferencia entre los niveles de Fermi del bloque (bulk).

Bajo polarización catódica, tanto el sustrato de Si tipo *n* como el tipo *p*, el silicio es estable. Solo una reacción de importancia se lleva a cabo en este proceso, y es la reacción de reducción del  $H_2O$  en la interfase Si/HF, con la formación de  $H_2$ . Esto usualmente ocurre solo en situaciones de sobre-tensiones catódicas, o usando un termino más afín al diodo Schottky, hay un rompimiento de la barrera en voltajes de reversa. Bajo

polarización anódica el Si se disuelve. Para altos voltajes anódicos la superficie del Si sufre un electropulido y esta adquiere una apariencia suave de morfología plana.

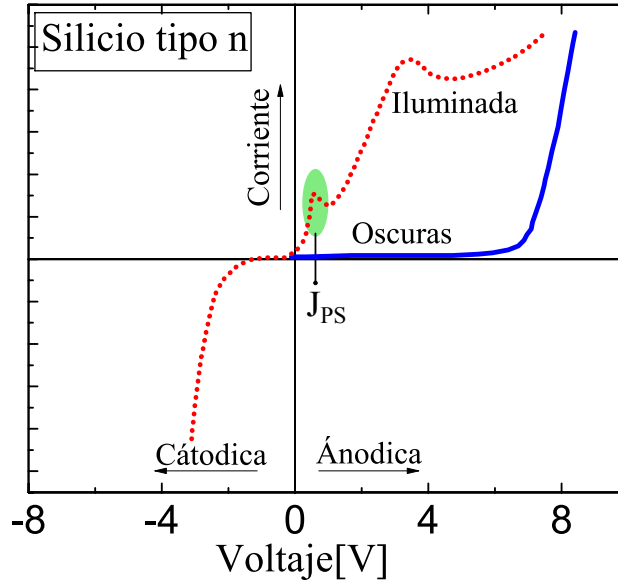


Figura 2.12: Curva J-V de reacción para Silicio tipo n, según *R.L. Smith et al.* [52].

En contraste, para voltajes anódicos bajos la morfología de la superficie es dominada por canales que penetran hasta el fondo del sustrato de c-Si. La formación del poro ocurre solo en la primera parte creciente de la curva J-V hasta donde la formación del pico de corriente crítica ( $J_{PS}$ ), tanto para el Si tipo  $p$  como para el tipo  $n$ .

Después de este pico de corriente, el electropulido domina el proceso de síntesis. Este pico de electropulido depende de varios factores tales como, el dopaje del sustrato y algunos parámetros propios del anodizado. Por ejemplo para sustratos tipo  $n$  como se muestra en la Figura (2.12) anterior, la formación de este pico ( $J_{PS}$ ) es visible solo cuando el sistema es sometido a iluminación, ya que el suministro de huecos a la reacción es necesaria para la formación de SP.

### 2.1.1.5 Morfología del poro

La porosidad depende del tamaño, la forma del poro y el empaquetamiento de las partículas del componente de silicio. Lehmann propuso una ecuación (“Ecuación de Lehmann”) [63], que relaciona el área transversal del poro  $A_{po} \approx d^2$  ( $d$  = diámetro de poro) con el área de la celda unidad del poro  $A_{po} = a^2$  ( $a^2$  = constante de red) y la densidad de corriente. Esta relación se observa en la siguiente ecuación.

$$\frac{A_{celda}}{A_{po}} = \left(\frac{d}{a}\right)^2 = \frac{j}{j_{PS}} \quad (2.1)$$

Con  $J_{PS}$  igual a la densidad de corriente del pico PS del sistema observado en las Figuras 2.11 y 2.12. Esto se aplica para la obtención de poros aleatorios sin una nucleación predefinida o poros que no tienen una red cúbica, teniendo promedios de  $d$  y  $a$ . Dado que el pico SP depende casi exclusivamente de la concentración de HF, la fórmula de Lehmann tiene un valor practico considerable. El razonamiento detrás de la fórmula es fácil de entender, si crecen poros estables, toda la corriente debe fluir a través de los poros y la densidad de corriente del poro se describe con la siguiente expresión:

$$j_{poro} = \frac{jA_{celda}}{A_{po}} \quad (2.2)$$

Por lo tanto el poro tiene una “opción” de ajustarse a una densidad de corriente óptima, ajustando su diámetro y la  $J_{PS}$  es una elección lógica, siendo esta densidad de corriente de gran importancia ya que marca la transición de formación de poro a el electropulido del sistema poroso.

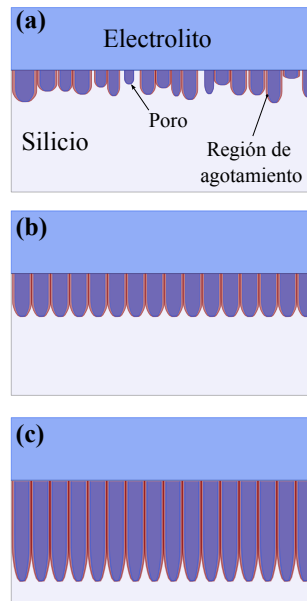
### Formación del poro

Es generalmente aceptado que la iniciación del poro ocurre en los defectos e irregularidades de la superficie, y por esto diferentes modelos han sido planteados a lo largo de la historia del SP [49, 56, 64]. Algunos requerimientos básicos deben cumplirse para que la formación del poro se lleve acabo [65]:.

1. Los portadores positivos (huecos) deben ser suplidos por el bloque de Si y estar disponibles en el superficie.
2. Mientras las paredes de los poros estén pasivadas, las puntas de los poros deben estar activas en la reacción de disolución. Consecuentemente se produce una zona de agotamiento en la superficie y se produce la pasivación. Esto significa que el ataque es autolimitado y el agotamiento ocurre cuando los huecos alcanzan la superficie e inmediatamente reaccionan.
3. La densidad de corriente debe ser mas baja que la densidad de corriente crítica de electropulido.

En síntesis, el comportamiento para densidades de corrientes altas es usualmente aprovechado para producir películas porosas autosostenidas de silicio. Y por otro lado,

al trabajar en un régimen de corriente mas bajo permite la formación de SP. En la Figura 2.13 se muestra la interfase formada Si/electrolito, en donde se encuentra señalada la zona de agotamiento de portadores. Esta región es altamente resistiva (comparada con silicio intrínseco). El espesor de la zona de vaciamiento depende de la densidad de dopantes. Esta es de algunos  $\mu\text{m}$  más gruesa para sustratos ligeramente dopados como tipo  $n$  y más delgada cuando el sustrato esta fuertemente dopado como tipo  $n++$ .



**Figura 2.13:** Formación de una película de SP. (a) iniciación de poros aleatorios, (b) Formación de la región de agotamiento y (c) Disolución y avance de la punta de los poros.

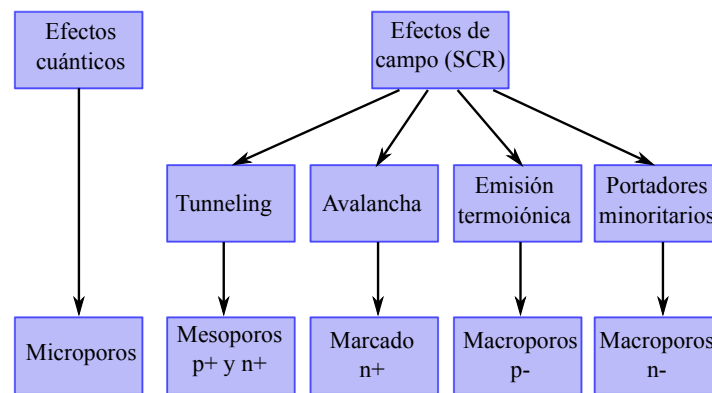
El tamaño de los poros depende del ancho de la zona de vaciamiento y del tipo de mecanismo de transferencia de carga. En sustratos fuertemente dopados la transferencia de carga es dominada por el proceso de tunelamiento de portadores. Y en este caso el ancho de la zona de agotamiento es del orden de 10 nm. Si se tiene un sustrato ligeramente dopado como tipo  $n$ , la generación a oscuras de portadores ocurre en forma de avalancha, y el poro tendrá dimensiones alrededor de 10 nm (mesoporoso). Si este mismo sustrato es iluminado, el tamaño del poro es dependiente de la densidad de dopaje y las condiciones de anodizado, teniendo diámetros de poro en el intervalo de 0.1-20  $\mu\text{m}$  (macroporos).

### Tipos de poro

Todos los mecanismos de formación de poro, responsables de morfologías como meso

y macro son debidas a la generación de una zona de agotamiento de portadores causadas por la SCR. Esto en estado sólido es equivalente a un diodo con una interfase no planar. Por consiguiente, un resumen de los modelos y efectos que causan algunas morfologías que se encuentran en la Figura 2.14 es detallado a continuación.

Inicialmente los efectos cuánticos son los responsables en la formación de estructuras microporosas. Estos requieren dimensiones de pocos nm y es independiente del dopaje, a menudo se encuentran superposiciones de poros debido a efectos de SCR. [56]. Los electrodos de silicio tipo *p* que son sometidos a voltajes directos, en el régimen



**Figura 2.14:** Efectos responsables de la pasivación de las paredes del poro (Fila de arriba), Efectos responsables de la pasivación y avalancha (Fila del medio), y estructuras porosas que dependen del tipo de dopaje (Fila de abajo).

de anodizado la transferencia de carga es dominada por tunelamiento (tunneling) a través de la zona de carga espacial (SCR). Este proceso se observa generalmente para densidades de dopado que exceden  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ . Por otro lado los sustratos tipo *n* que están bajo condiciones de voltaje inverso, el tunelamiento es el mecanismo dominante de transferencia de carga. Si estos voltajes de anodizado son cercanos a 10 V también el mecanismo de tunelamiento estará presente en la formación del SP. Este proceso es el responsable de la formación de estructuras mesoporosas [66]. Si el tipo de sustrato a utilizar es tipo *p* y con densidades de dopado por debajo de  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  procesos de difusión y emisión termoiónica a través de la región de carga espacial, son dominantes de la reacción y este mecanismo en un principio es el responsable de la formación de estructuras macroporosas.

Mecanismos del tipo avalancha son observados cuando un voltaje sobre 10 V es aplicado a un sustrato tipo *n* con densidades cercanas a  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ . Esta avalancha corresponde a un exceso en la curvatura de las bandas (anchos en la zona de vaciamiento cercanos a 100 nm), y este en un principio sería el causante de la formación de

premarcados (etch pits) superficiales.

### 2.1.1.6 Silicio Macroporoso

Los primeros modelos de formación de macroporos sobre silicio tipo  $p$ , fueron basados sobre la pasivación de la superficie por moléculas orgánicas [67], ó sobre consideraciones electrostáticas [68]. Estos modelos, sin embargo, contradecían los resultados experimentales [69]. La formación de estructuras macroporosas, originalmente fué propuesto en base a los fenómenos de anclaje del nivel Fermi en la superficie del electrodo. Estos se enmarcan en procesos de emisión termoiónica sobre la barrera Schottky. Posteriormente fué discutido ya que el crecimiento de macroporos en sustratos tipo  $n$  no presenta la formación de una barrera interfacial, debido a que los portadores minoritarios (huecos) no están presentes. Pero este mecanismo puede explicar la formación de macroporos en sustratos de silicio tipo  $p$ . La formación del silicio macroporoso en sustratos tipo  $p$ , se realiza en condiciones de voltaje directo. La distribución de carga alrededor de los poros en este tipo de sustrato se muestra en la Figura 2.15. En la región del centro de Silicio el campo eléctrico, y la neutralidad de carga es dada por la concentración de huecos  $n_h$  que debe ser igual a la concentración de aceptores  $N_A$ . Del otro extremo, se encuentra la interfase del electrólito y el semiconductor, en donde se encuentra la SCR.

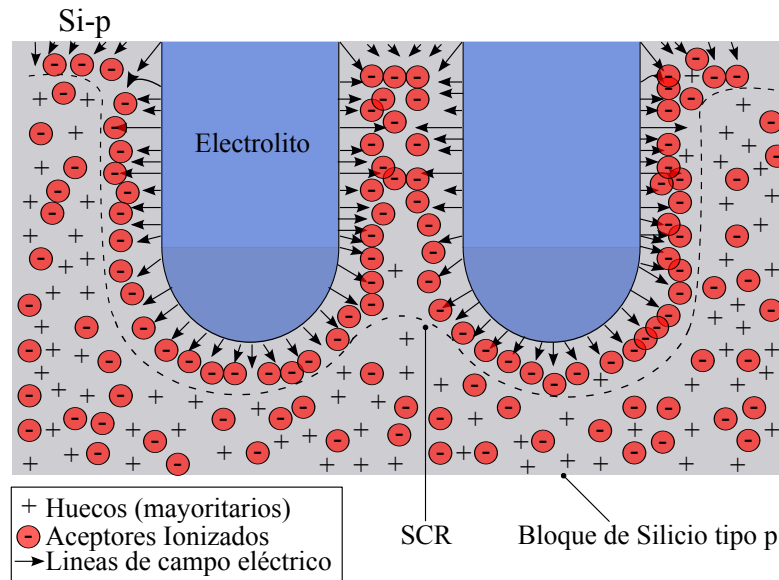


Figura 2.15: Distribución de carga al rededor del poro, en silicio tipo  $p$  débilmente dopado.

El ancho de esta region (SCR) depende de la diferencia entre los niveles de Fermi del electrólito y del semiconductor, comúnmente llamada potencial built-in ( $V_{bi}$ ), también influyen sobre esta región el tipo de dopaje y la densidad del mismo, el voltaje aplicado y la geometría de la interfase. Siendo este último tópico muy importante para la formación de los poros.

Para este sistema (Electrólito/Si-p), la transferencia de carga hace que tenga un comportamiento similar al de un diodo Schottky de estado sólido, bajo condiciones de polarización directa. Dada la similitud, la corriente de saturación directa puede estar dominada por efectos de difusión, emisión termiónica o tunelamiento de huecos.

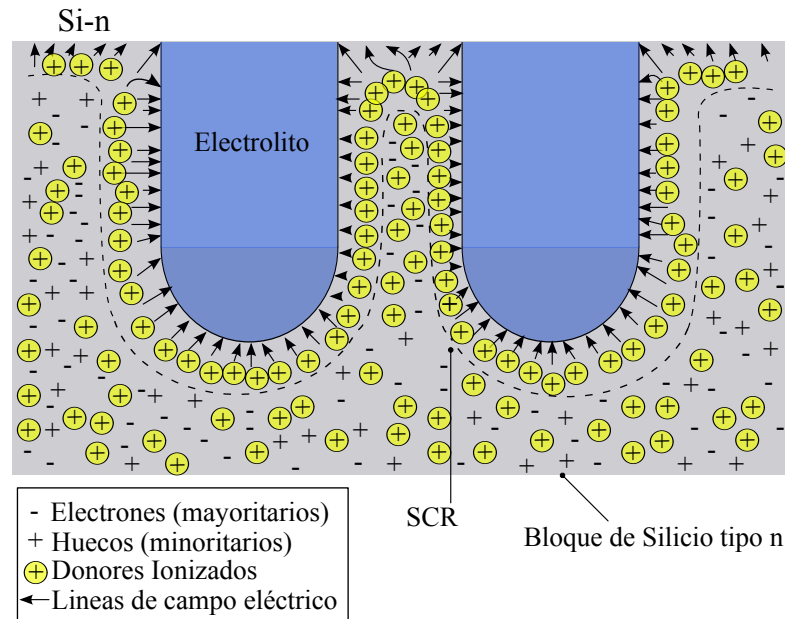
Bajo condiciones de voltaje cero y polarización directa, la región de carga espacial no está totalmente agotada de huecos. Por consiguiente, la formación de una corriente de difusión  $I_{dif}$ , causa un gradiente de concentración de huecos  $dn_h/dr$ , según la teoría de Schottky. En el equilibrio térmico y sin voltaje aplicado, la  $I_{dif}$  es compensada por la corriente del campo  $I_{campo}$ , igualandose en las paredes del poro y en las puntas del mismo.

Finalmente si se aplica un voltaje positivo, la  $I_{campo}$  disminuye, mientras la  $I_{dif}$  aumenta. Entonces, en este caso los valores altos de corriente llegan a ser decisivos en la punta del poro, ya que la densidad de corriente total en la punta del poro  $I_{punta} = (I_{dif} - I_{campo})_{punta}$ , es mayor que la densidad de corriente en las paredes del mismo  $I_{pared} = (I_{dif} - I_{campo})_{pared}$ . Por lo tanto, en una depresión superficial el anodizado va ser más rápido que en una superficie plana, desarrollándose aún más rápido en la punta del poro.

En contraste con el Si-p, el Si-n (ver Figura 2.16) se trabaja bajo condiciones de voltajes negativos. Esto tiene varias consecuencias para la formación del poro. Ya que se esperan corrientes significativas bajo la polarización inversa del diodo, en donde estas condiciones generan el rompimiento del diodo (Breakdown), desencadenando la colección de portadores minoritarios. El rompimiento en la punta del poro debido al “tunneling” genera principalmente la formación de mesoporos [63]. Los portadores positivos (huecos) responsables de la disolución del Si, en este caso son portadores minoritarios, es decir  $n_h$  es muy bajo en el sustrato tipo  $n$ , en condiciones de equilibrio. Esta concentración puede ser incrementada por iluminación o por inyección. Entonces, en este caso tenemos tres tipos de cargas: huecos ( $n_h$ ), electrones ( $n_e$ ) y donores ionizados ( $N_D$ ), estos alcanzan neutralidad cuando se establece que  $n_e = N_D + n_h$ . Los gradientes de concentración de huecos presentes en los electrodos tipo  $n$  se compensan con la distribución de electrones como se ve en la Figura 2.16.

Cabe mencionar que para la formación de SP a partir de sustratos tipo  $p$ , se debe



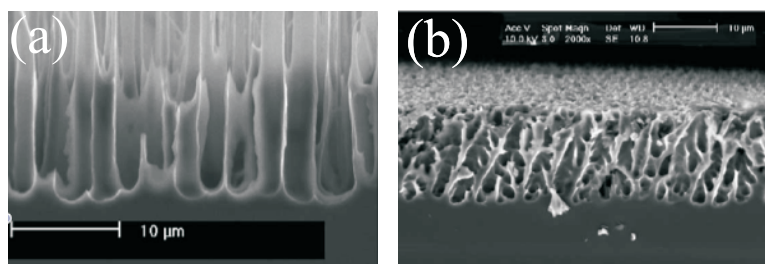


**Figura 2.16:** Distribución de carga al rededor del poro, en silicio tipo n débilmente dopado

cumplir que el espesor de las paredes ( $w$ ) debe ser menor que  $2W$ , en donde  $W$  es el ancho de la región de carga espacial, mientras que para sustratos tipo  $n$  la condición que debe cumplirse es la siguiente  $w = 2W$  [55]. Experimentalmente se ha demostrado que los macroporos tipo  $n$  pueden estar separados hasta por  $10W$  [69, 70]. En este caso la concentración de huecos es cercana a cero entre las paredes de los poros debido a su distribución difusional, como se muestra en la Figura 2.16. Por consiguiente la distancia requerida entre dos macroporos tipo  $n$  para la pasivación, es limitada por la longitud de difusión de los portadores minoritarios [69], en lugar del ancho de la región de carga espacial (SCR)[71].

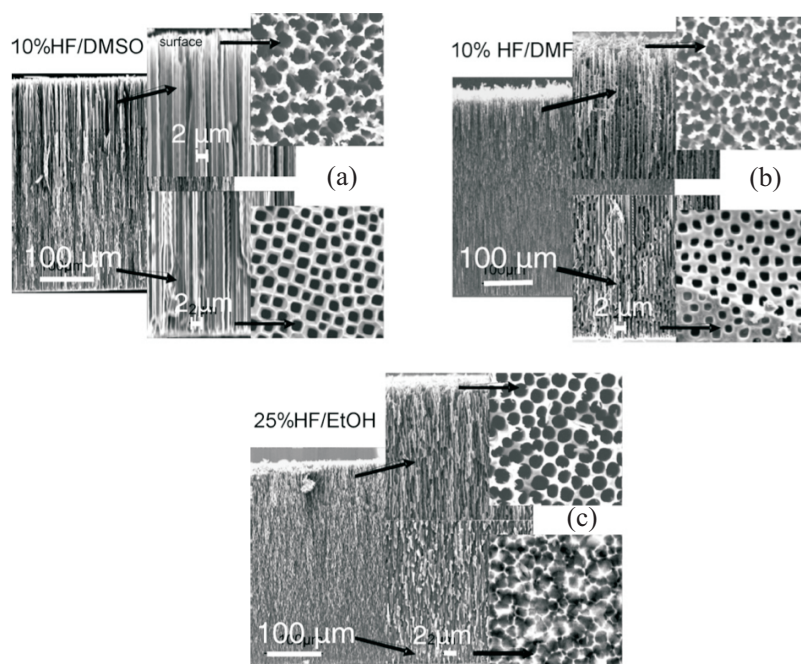
### Macroporos en Silicio tipo p

La formación de silicio macroporoso a partir de sustratos tipo  $p$ , fué observado por primera vez en electrólitos libres de  $H_2O$  en HF y solventes orgánicos [72]. Después se observó que electrólitos orgánicos de HF con una fracción de agua [67] o no orgánicos [69], también generaban estructuras macroporosas. Esto indica que la formación de macroporos no puede ser atribuida a cierto electrólito o compuesto químico en especial (ver Figura 2.17). Pero la morfología del poro y estabilidad del crecimiento del poro, sin embargo dependen del tipo de electrólito, concentración y composición del mismo, como también la presencia de cualquier tipo de aditivo o surfactante [69]. Esto se puede ver en



**Figura 2.17:** Muestras de SP macroporoso tipo *p*, (a) solución acuosa; (b) solución orgánica con MeCN [73].

la Figura 2.18, en donde se presentan tres tipos de estructuras macroporosas obtenidas con tres tipos diferentes de electrólito [74]. Para las estructuras macroporosas obtenidas con los electrólitos orgánicos (Figura 2.18 (a) y (b)), se muestra que las paredes de poro son rectas y poco rugosas.



**Figura 2.18:** Muestras de SP macroporoso tipo *p* en diferentes solventes orgánicos, (a) HF/DMSO; (b) HF/DMF; (c) HF/Etanol [74].

Cabe mencionar que las estructuras resultantes del electrólito de DMF y DMSO son similares, pero difieren en la forma y en el tamaño de poro, tendiendo a ser más cuadradas en su sección las estructuras obtenidas con DMSO. Por otro lado el Silicio macroporoso obtenido del electrólito acuoso (Figura 2.18 (3)), se asemeja bastante a los

obtenidos con los electrolitos orgánicos pero difieren un poco en la alta rugosidad de las paredes. La morfología de las capas macroporosas formadas a partir de sustratos tipo  $p$ , puede ser entendida como la consecuencia de la rigurosa pasivación de las paredes en sustratos levemente dopados. Estas paredes sufren agotamiento de portadores si el espesor es menor que dos veces el ancho de la zona de carga espacial (SCR). Este ancho ( $W$ ) depende de la densidad de dopaje y del voltaje aplicado. El cambio de morfología de un sustrato tipo  $p$  en función de la densidad de dopaje se muestra en la Figura 2.19.

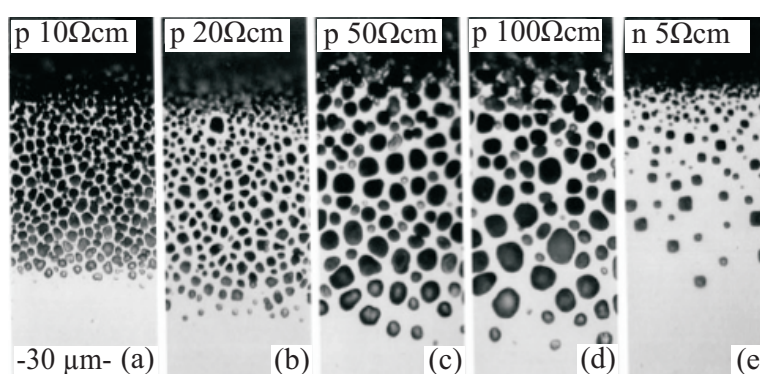


Figura 2.19: Muestras de SP macroporoso tipo  $p$  en diferentes densidades de dopaje [69].

Para los sustratos tipo  $n$  y tipo  $p$ , la dependencia del macroporo con la densidad de dopaje es lineal. Sin embargo, el valor absoluto de la densidad de poros observada en sustratos tipo  $p$  es cerca de un orden de magnitud más grande que para los sustratos tipo  $n$  [68]. Otra variable importante en la formación de silicio macroporoso es la orientación cristalina del sustrato. La dependencia de la morfología con la orientación cristalina es bastante débil cuando se usan electrolitos acuosos. En estos casos la tendencia de los poros a formar ramificaciones aumenta en sustratos con orientaciones  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ , comparados con sustratos  $\langle 100 \rangle$ . En solventes orgánicos esta dependencia tiende a ser mayor para sustratos con direcciones  $\langle 113 \rangle$  y  $\langle 100 \rangle$ .

## 2.2 Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ )

La amplia variedad de propiedades de los óxidos, tanto químicas como electrónicas los hacen materiales interesantes para una variedad de aplicaciones tecnológicas. Los óxidos abarcan un amplio intervalo de propiedades eléctricas, desde grandes band gap (aislantes) hasta compuestos metálicos y superconductores. El óxido de estaño dopado, pertenece a la clase de materiales que combina alta conductividad eléctrica y alta trans-

parencia óptica, haciéndolo importante para aplicaciones optoelectrónicas. En aplicaciones químicas los óxidos inertes como  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son usados como soporte para dispersar metales catalíticos. La combinación de estos incrementa la actividad del catalizador, obteniendo así una fase activa más veloz que el metal puro. Para la oxidación de CO, se ha demostrado que los óxidos de Ag [75], Pd [76] y Ru [77] son la fase activa bajo condiciones de operación. El proceso catalítico de estos compuestos se enmarca en los mecanismos denominados Mars-Van Krevelen [78]. Para que estos mecanismos sean viables, la concentración de oxígeno superficial tiene que ser fácilmente regulable. Este caso se aplica también para el  $\text{SnO}_2$  y puede explicar su conveniencia como un catalizador oxidativo.

Otro campo en el cual los óxidos juegan un papel dominante es el de los sensores de gas. Una gran variedad de óxidos exhiben sensibilidad hacia los gases óxido-reductores, sufriendo una variación de sus propiedades eléctricas. El  $\text{SnO}_2$  fué considerado inicialmente para este propósito, y todavía es el material más frecuentemente utilizado para este tipo de aplicaciones. Por lo tanto, las propiedades de sensado y catalíticas deben ser consideradas conjuntamente ya que es obvia la relación que hay entre la sensibilidad de los óxidos hacia los gases y la actividad química de la superficie.

### 2.2.1 Antecedentes

La gran diversidad de materiales basado en óxidos es bastante amplia. Esto debido a la cantidad de materiales que han sido descubiertos gracias al autoensamblado a escala nanométrica. Para el óxido de estaño se han descubierto por ejemplo, nanodiscos [79], nanocintas [80], y otros tipo de nanomateriales, la mayoría de los compuestos de óxido de estaño han sido obtenidos a través del crecimiento en fase vapor de los precursores. El óxido de estaño es especial debido a que posee una valencia doble, con estados de oxidación +2 o +4. Esta valencia dual permite una variación de la composición de oxígeno superficial. Una variación en la composición del material ha sido observada para otros óxidos metálicos multivalentes, por ejemplo óxido de vanadio [81] y óxido de hierro [82] han sido sintetizados con diferentes composiciones. De esta manera se intenta conectar la caracterización superficial y estructural básica del  $\text{SnO}_2$  en aplicaciones como conductor transparente, catalizador o ya sea en el uso de sensores de gas. En la mayoría de las aplicaciones se utiliza poco el  $\text{SnO}_2$  en su forma pura, por lo general se sintetiza introduciendo impurezas dopantes y otros aditivos. Comprender la influencia de los aditivos sobre el material resultante ( $\text{SnO}_2$ ) es un reto para la investigación de superficies. De abordarse este tópico, se requiere una mayor comprensión de estos

comportamientos al momento de usarlo en determinados dispositivos.

### 2.2.1.1 Aplicaciones del Óxido de estaño

Las propiedades de la superficie de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  dopado, se orientan en mayor medida a tres tipos de aplicaciones: (i) como óxido transparente y conductor (Transparent Conductor Oxide (TCO)), (ii) como un catalizador oxidativo, y (iii) como sensores de gas. Para la primera aplicación las propiedades del bloque (bulk) son las responsables de que el  $\text{SnO}_2$  se utilice como un TCO. Sin embargo muchas aplicaciones requieren una interconexión con diferentes materiales. Por consiguiente, el tópico (i) y (iii) se desarrollaran a continuación debido a que son de interés particular para el desarrollo del trabajo de tesis.

### Conductores transparentes (TCO)

El  $\text{SnO}_2$  al ser dopado se enmarca en un grupo de materiales que combina baja resistencia eléctrica y alta transparencia óptica en el rango visible del espectro electromagnético. Estas propiedades son buscadas en un gran número de aplicaciones, la mas destacada es como electrodo en celdas solares, diodos emisores de luz (LED), dispositivos de pantalla plana, y otros diseños optoelectrónicos. En donde es necesario realizar un contacto eléctrico, pero sin obstruir el flujo de fotones, ya sea desde o hacia el área óptica activa del dispositivo, como por ejemplo transistores transparentes de efecto de campo [83, 84].

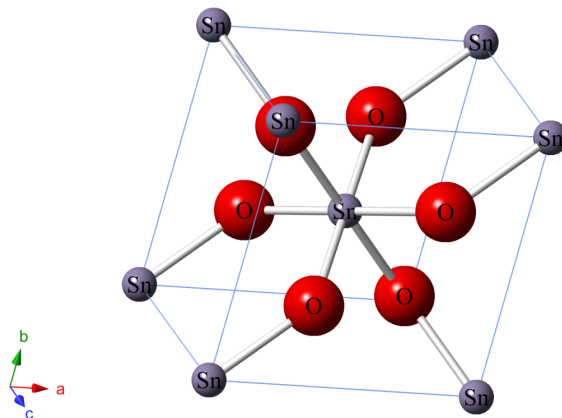


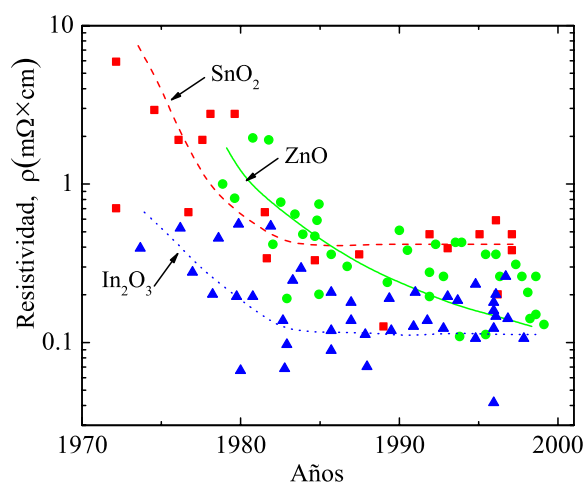
Figura 2.20: Celda unidad de  $\text{SnO}_2$

## 2. Materiales y antecedentes

Propiedad	SnO <sub>2</sub>
Nombre del mineral	cassiterite
Estructura cristalina	Tetragonal, Rutilo
Grupo espacial	P4 <sub>2</sub> mm
Constantes de red [nm]	$a = 0.474; b = 0.319$
Gap [eV]	3.6
Dopantes utilizados	Sb, F, Cl

**Tabla 2.2:** Generalidades del SnO<sub>2</sub>.

Otra propiedad del SnO<sub>2</sub> es que aunque es transparente en el visible, son altamente reflectivos a la radiación infrarroja. Esta propiedad lo hace interesante actualmente en el uso de materiales de conservación de energía. Hay un gran número de TCOs, los más comúnmente conocidos son los sistemas binarios, como por ejemplo: SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y CdO [85, 86]. Una gran variedad de TCO ternarios y mas complejos han sido desarrollados, y continuos esfuerzos se realizan para encontrar conductores (TCO) tipo *p*, además de los materiales tipo-*n* ya mencionados. Un resumen de algunas características del SnO<sub>2</sub> se muestra en la tabla 2.2 y que corresponden a la celda unidad que se muestra en la Figura 2.20.



**Figura 2.21:** Disminución de la resistividad a lo largo del tiempo (obtenido de la referencia [87]).

A menudo en estos materiales se busca la mayor conductividad posible, compatible con una alta transmitancia. Muchos de estos TCOs binarios ya poseen alta conductividad debido a los defectos intrínsecos, como por ejemplo las vacancias de oxígeno. Este caso se cumple para el SnO<sub>2</sub>, el cual posee un amplio gap. Aunque el gap que posee es de 3.6 eV, las vacancias de oxígeno lo hacen un semiconductor de gap degenerado que le brinda alta conductividad. Generalmente la conductividad de estos materiales se incrementa utilizando dopantes externos o aditivos. En el caso del SnO<sub>2</sub> comúnmente se usa Sb como catión dopante y F como anión dopante [88]. Aunque estos dopantes incrementan la conductividad del SnO<sub>2</sub> significativamente, estos valores no alcanzaban los bajos valores de resistividad de otros TCOs como el ZnO dopado y el ITO (Indium Tin Oxide). En la Figura 2.21 se muestra el progreso que se ha desarrollado al tratar de reducir la resistividades de estos 3 materiales durante 30 años de investigación.

El intervalo de transmisión de los TCOs esta entre 0.4 μm y 1.5 μm. Este es el limite de transmisión para longitudes de onda cortas (altas energías) las transiciones entre bandas, desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Mientras que para longitudes de onda largas (bajas energías), la luz es reflejada. La ventana de transmisión para el SnO<sub>2</sub> se muestra en la Figura 2.22.

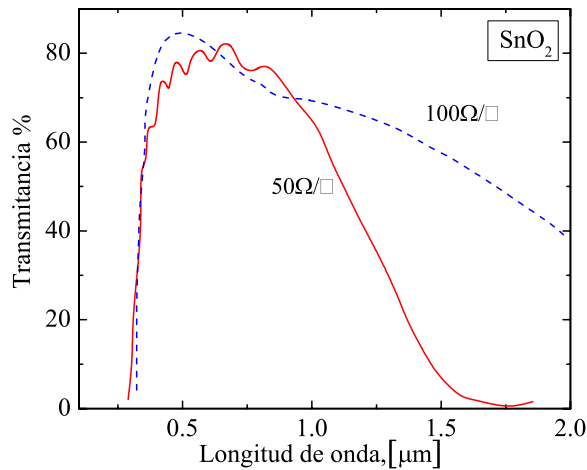


Figura 2.22: Transmitancia óptica del SnO<sub>2</sub> (obtenido de la referencia [87]).

Para un incremento en la conductividad del material, la transmisión en longitudes de onda largas disminuye debido a una disminución de la frecuencia del plasma del material, lo que es una consecuencia directa del incremento de portadores de carga [87].

La frecuencia del plasma esta dada por la ecuación 2.3, en donde  $n$  es la concentración de portadores,  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  es la permeabilidad en el vacío,  $\epsilon_\infty$  es la permeabilidad dieléctrica en altas frecuencias, y  $m^*$  es la masa efectiva.

$$\omega_p = \left( \frac{ne^2}{\epsilon_0\epsilon_\infty m^*} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Consecuentemente, hay un equilibrio entre la conductividad del TCO y la transparencia en la región del visible. La coexistencia de alta conductividad eléctrica y transmitancia óptica son atribuidas a la combinación de algunas propiedades en la estructura de banda de estos materiales. Estas propiedades pueden ser resumidas como sigue:

1. Los TCOs exhiben un amplio gap óptico, y las transiciones entre bandas se presentan en el rango del espectro visible.
2. Dopantes intrínsecos (vacancias de oxígeno) o dopantes donores de electrones en la banda de conducción.
3. La banda de conducción es simple, de carácter S, y está fuertemente dispersa con un mínimo en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin. Esto causa que la masa efectiva de los electrones sea pequeña (en contraste con una elevada masa para los huecos) y resulta en un distribución uniforme de densidad de carga electrónica, resultando en una baja dispersión relativa. Estos efectos contribuyen a una alta movilidad de los electrones de conducción.

Los tópicos mencionados anteriormente han sido desarrollados en detalle a través de cálculos de estructura de bandas para diferentes tipos de óxidos, como:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  [89] y  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  [90].

### Sensores de gas

Los materiales que cambian sus propiedades dependiendo del ambiente gaseoso en el que se encuentren, pueden ser utilizados como dispositivos de sensado. Usualmente cambios en la conductancia eléctrica son monitoreados cuando el material es expuesto a ambientes gaseosos modificados. Muchos óxidos son usados para este propósito, como por ejemplo:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{WO}_3$ , etc. Sin embargo los más comúnmente usados como sensores de gas son el  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  [91, 92].

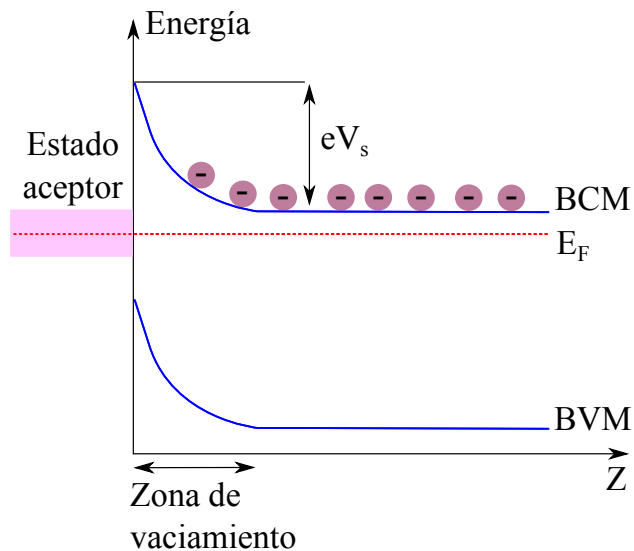
Estos óxidos son a menudo divididos en dos tipos: materiales sensibles en el seno del material y sensibles en la superficie. El  $\text{TiO}_2$  por ejemplo aumenta su conductivi-



dad debido a la formación de vacancias de oxígeno en el bloque, bajo condiciones de reducción, y por ende se clasifica como material sensible a la detección de gas en el bloque (“bulk”). Por otro lado en el SnO<sub>2</sub>, aunque los defectos en el “bulk” afectan la conductividad del mismo, este pertenece a los materiales de superficie sensible.

### Sensores de SnO<sub>2</sub>

Muchos de los sensores se desarrollan a partir de películas porosas de SnO<sub>2</sub> con una alta relación de aspecto entre la superficie y el volumen del material. Uno de los procesos utilizados en el sensado de gas consiste en someter el material a temperaturas de alrededor de 380 °C. El mecanismo exacto de funcionamiento ha sido controversial, pero en esencia la captura de electrones en las moléculas adsorbidas y la flexión de las bandas inducida por estas moléculas, son responsables de un cambio en la conductividad. Cuando una molécula es adsorbida en la superficie, los electrones son transferidos a esta molécula si el LUMO (Orbital molecular desocupado de mas baja energía) del adsorbato esta localizado por debajo del nivel de Fermi (Niveles aceptores) del sólido, y viceversa; los electrones son donados al sólido si el HOMO (Orbital molecular ocupado de mas alta energía) esta orientado sobre el nivel de Fermi del sólido (Niveles donores). Así, de esta manera la adsorción molecular resulta en una carga neta en la superficie, generando un campo eléctrico. Este campo electrostático causa un doblamiento de las bandas de energía en el sólido.

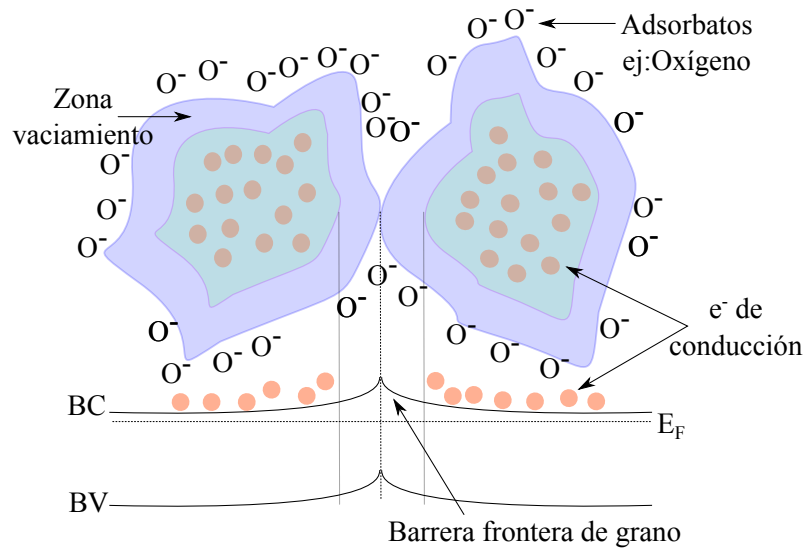


**Figura 2.23:** Doblamiento de bandas cerca de la superficie de un semiconductor tipo *n* inducido por los estados donores de una molécula adsorbida.

La carga negativa superficial dobla las bandas hacia arriba, es decir presiona el nivel de Fermi en el band gap del sólido, reduciendo la concentración de portadores de carga y resultando en una zona de agotamiento de electrones, denominada zona de vaciamiento. Este vaciamiento de electrones causa una región de carga espacial positiva, la cual compensa la carga negativa superficial. Esto se muestra gráficamente en la Figura 2.23, en donde se ejemplifica la quimisorción de un adsorbato cargado negativamente. Esta distribución de densidad de carga en la zona de vaciamiento puede ser determinada resolviendo la ecuación de Poisson.

La conductancia del material es afectada por el doblamiento de bandas. Para muestras con dimensiones mas chicas que la región de carga espacial, se espera un cambio muy fuerte en la conductancia [93]. Este comportamiento de sensado del material, es debido a los tamaños de los pequeños granos que se conectan a través de los “cuellos” de los granos individuales y determinando así la conductividad del material [94].

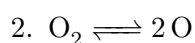
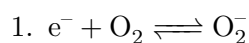
En materiales con características policristalinas otro efecto relacionado con el doblamiento de bandas en la superficie es a menudo considerado y contribuye con la amplificación de la respuesta de sensado del gas. Este efecto es debido a la formación de una barrera tipo Schottky en las fronteras de grano [95, 96].



**Figura 2.24:** Diagrama de concentración de portadores en dominios de  $\text{SnO}_2$ . Quimisorción de oxígeno ionizado en la superficie, provocando doblamiento de bandas y consecuentemente una zona de vaciamiento cerca de la superficie. Esto causa una barrera tipo Schottky entre las fronteras de grano.

En la Figura 2.24 se muestra un esquema de la situación que se encuentra a lo largo de una frontera de grano o dominio. El doblamiento de la banda hacia arriba se

debe a las cargas superficiales, allí los portadores electrones en la banda de conducción tienen que superar esta barrera, y consecuentemente el flujo de corriente a través de la frontera de grano. En general los gases reductores, incrementan la conductividad del SnO<sub>2</sub> mientras que lo opuesto se observa para gases oxidantes. Este último fenómeno generalmente se atribuye a especies adsorbidas de oxígeno ionizado (ánion) [97]. La carga negativa atrapada en estas especies de oxígeno causa un levantamiento de la banda y por lo tanto la conductividad es menor en comparación a la situación de banda plana. La reacción de estas especies con gases reductores o la adsorción competitiva y la sustitución del oxígeno adsorbido por otras moléculas, disminuye y se puede invertir la flexión de la banda, resultando en un aumento de la conductividad. Por consiguiente, en la superficie de un óxido hay dos especies principales de oxígeno que contribuyen al ambiente oxidante del material. Estos se resumen en las siguientes etapas de reacción:



El ión O<sup>2-</sup> también es una especie que puede presentarse en la superficie, pero a causa de sus orbitales atómicos llenos no es paramagnética y por lo tanto no se puede detectar a través de la resonancia electrónica paramagnética (EPR).

### 2.3 Óxido de zinc (ZnO)

Los materiales nanoestructurados de ZnO han recibido amplia atención debido al rendimiento en electrónica, óptica y fotónica. Desde 1960 la síntesis de ZnO ha sido un campo activo por su aplicación en sensores, transductores y catálisis. Especialmente por que se ha dirigido el estudio a materiales (1D), transformando este en una ventaja competitiva en nanociencia y nanotecnología.

Con la reducción en tamaño, nuevas propiedades eléctricas, mecánicas y mecano-ópticas son introducidas. En parte estas propiedades están determinadas por los efectos cuánticos de confinamiento en la superficie.

El ZnO es un material tecnológico clave. La falta de un centro de simetría en la Wurtzita, combinado con un acoplamiento electromecánico grande permite como resultado fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. Esto permite el uso del ZnO en actuadores mecánicos y sensores piezoeléctricos. Además, el ZnO, al ser un semiconductor con un gap amplio (3.37 eV), es un material adecuado para su aplicación

en dispositivos optoelectrónicos de cortas longitudes de onda. El ZnO es un material transparente en el rango del espectro visible y puede incrementar su conductividad cuando es dopado. Se trata de un material muy versátil en cuanto a las morfologías que se pueden generar con él, como ejemplo se pueden mencionar nano-anillos, nano-helices, nano-cintas, nano-hilos, etc. Al igual que el  $\text{SnO}_2$ , el ZnO posee un alto potencial de aplicaciones en novedosos diseños nanoestructurados.

### 2.3.1 Antecedentes

El óxido de zinc cristaliza en forma hexagonal (Wurtzite), grupo espacial  $C6mc$  con parámetros de red  $a = 0.333$  ( $a = b$ ), y  $c = 0.521$  nm. Esta estructura puede ser entendida como un numero de planos alternados de  $\text{O}^{2-}$ , de coordinación tetraédrica con iones  $\text{Zn}^{2+}$  apilados de manera intercalada a lo largo del eje  $c$ , como se observa en la Figura 2.25.

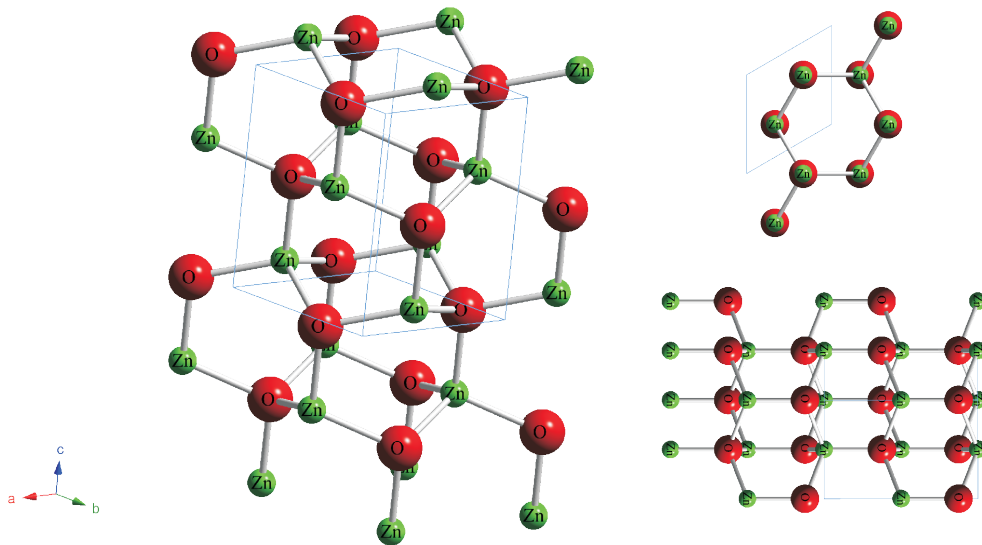


Figura 2.25: Estructura Wurtzita del ZnO, se muestran también los planos (1 0 0) y (0 0 1).

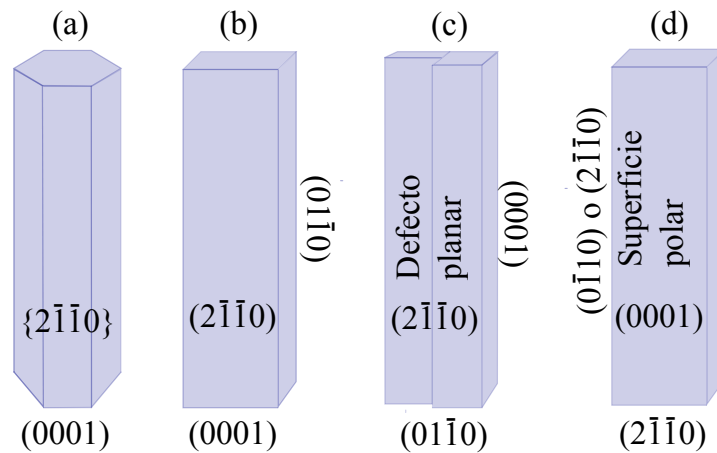
La coordinación tetraédrica del ZnO resulta en una estructura no simétrica y consecuentemente piezoeléctrica. Otra característica importante del ZnO es su superficie polar, entre la mas comunes se encuentra el plano basal. Los iones opuestamente cargados producen una carga positiva en la superficie Zn (0001) y cargas negativas en la superficie O (000 $\bar{1}$ ), resultando en un momento dipolar y de polarización instantánea a lo largo del eje  $c$  causando una divergencia en la energía superficial.

Para mantener una estructura estable, las superficies polares generalmente sufren reconstrucciones, pero los planos ZnO  $\pm(0001)$  son las excepciones ya que son atómicamente planas, estables y sin reconstrucción alguna [98]. Los esfuerzos para entender la estabilidad de las superficies polares ZnO  $\pm(0001)$  son el interés principal para la investigación de física de superficies [99].

Otra familia de planos que comúnmente son observados para el ZnO, son el  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$  y  $\{21\bar{1}0\}$ , los cuales no son superficies polares y tienen menor energía que las familias  $\{0001\}$ .

### 2.3.1.1 Estructuras típicas del ZnO

Estructuralmente, el ZnO tiene tres tipos de direcciones de rápido crecimiento:  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  ( $\pm[2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $\pm[\bar{1}2\bar{1}0]$ ,  $\pm[\bar{1}\bar{1}20]$ );  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  ( $\pm[01\bar{1}0]$ ,  $\pm[10\bar{1}0]$ ,  $\pm[11\bar{1}0]$ ) y  $\pm[0001]$ . Junto con las superficies polares, debido a las terminaciones atómicas el ZnO exhibe una amplia gama de estructuras novedosas que pueden ser sintetizadas mediante la regulación de las tasas de crecimiento a lo largo de estas direcciones. Macroscópicamente, un cristal tiene diferentes parámetros cinéticos para los diferentes planos cristalinos, los cuales son controlados a través de las condiciones de crecimiento. De esta manera y después de un periodo, inicia la nucleación e incubación de un cristalito que puede desarrollarse en un objeto de tres dimensiones con paredes bien definidas.



**Figura 2.26:** Morfologías típicas de crecimiento en 1D para nanoestructuras de ZnO y sus planos correspondientes, (a) Nanoalambres, (b)-(d) Tipos de nanocintas.

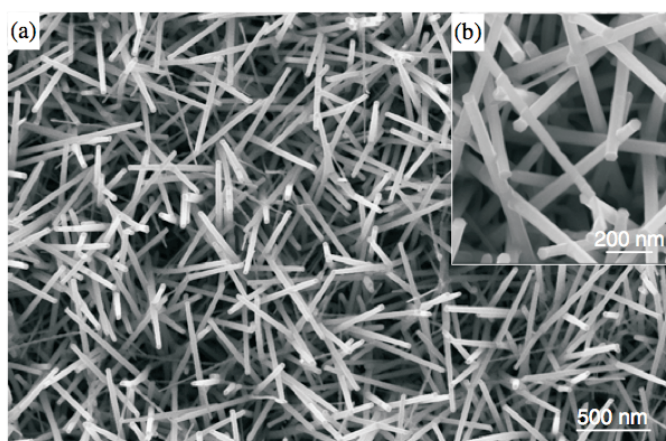
En la Figura 2.26 (a)-(c) se muestran las morfologías más típicas de nanoestructuras de ZnO en una dimensión. Estas estructuras por lo general tienden a maximizar el área

de los planos  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  y  $[01\bar{1}0]$ , puesto que estos son los de mas baja energía. La morfología que se muestra en la Figura 2.26 (d) es la que domina para superficies polares, esta puede crecer al introducirse defectos planares, paralelos a las superficies polares.

### 2.3.1.2 Nanoestructuras y procesos de crecimiento

Las diferentes estructuras superficiales de ZnO pueden inducir crecimiento anisotrópico. Esto bajo condiciones de equilibrio termodinámico. Las caras o planos con alta energía superficial generalmente son de áreas pequeñas. Mientras que las caras o planos con energías bajas son por lo general de áreas grandes. Específicamente en el crecimiento de ZnO, las mayores tasas de crecimiento se presentan a lo largo del eje  $c$  y los planos más favorecidos usualmente son el  $[01\bar{1}0]$  y el  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . La diversidad de estructuras para este material depende de los controles que se efectúen sobre la cinética de crecimiento, temperatura, presión y flujo de gas. Lo que conlleva a morfologías del tipo de: nanocintas, nanoalambres, nanoanillos, etc.

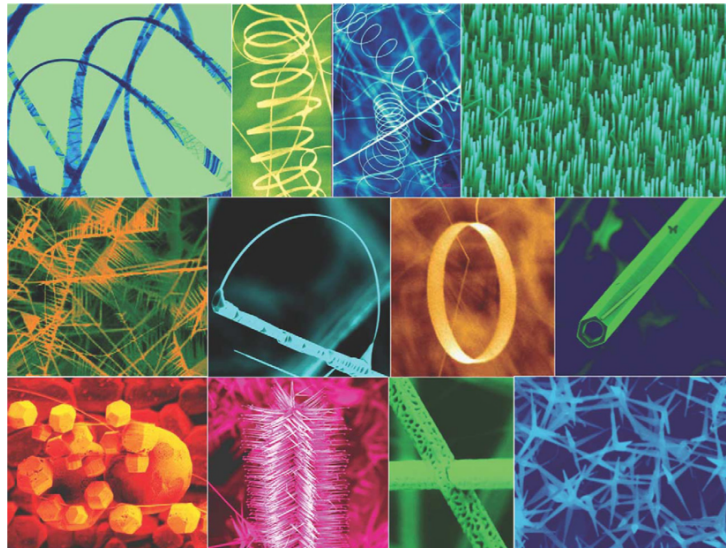
Algunas de las estructuras más destacadas como los nanoalambres son obtenidos por métodos VLS (Vapour-liquid-Solid), en el cual una gota de una aleación líquida compuesta de un metal con poder catalítico (tal como el Au o el Fe) y un semiconductor, es utilizado para dar inicio a la formación de estas estructuras tan particulares. El metal debe ser elegido de tal manera que el nanoalambre (semiconductor) sea soluble en la fase líquida, pero que no forme compuestos estables en la fase sólida. Ya que no son deseados en la fase del nanoalambre. Para nanoalambres 1D usualmente se utilizan ZnO y como catalizador el Au.



**Figura 2.27:** (a) Nanobarras de ZnO, crecidas con un catalizador de Au. (b) Aumento de las nanobarras, las cuales muestran las partículas de Au en las puntas. [100]

En la Figura 2.27 se muestra la imagen SEM de nanobarras (nanoalambres) de ZnO que se obtuvieron al utilizar un catalizador de Au sobre un sustrato de alúmina policristalina [100]. Estas estructuras se muestran poco alineadas y dispersas, pero los diámetros y longitudes son bastante uniformes, tal como lo define el tamaño de la nanopartícula de oro. El crecimiento es a lo largo de la dirección [0001] y sus superficies laterales son incluidas en la dirección  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ .

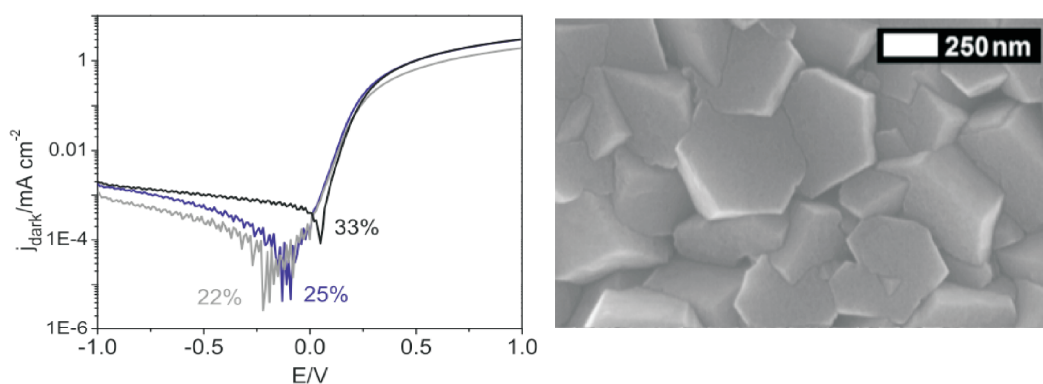
En general la variedad de morfologías es bastante extensa, en el caso del ZnO, ya sea por métodos como el VLS, MOCVD (Deposición química en fase vapor de metales orgánicos) o por VS. Los resultados son asombrosos. Entre estos se encuentran nanotubos, nanocintas, nanopuntos, nanoanillos, estructuras mesoporosas [101, 102]. En particular los más estudiados son los nanoalambres y nanobarras, debido a que su obtención es bastante fácil y son ampliamente aplicables en dispositivos optoelectrónicos. Se muestra un esquema a manera de resumen en la Figura 2.28.



**Figura 2.28:** Recopilación de nanoestructuras de ZnO, sintetizadas por evaporación térmica de polvos sólidos. [101]

### 2.3.1.3 Aplicaciones del ZnO

El ZnO es producido en niveles de  $10^5$  toneladas por año. Una variedad de aplicaciones existentes a base de ZnO y aplicaciones futuras en el campo de la optoelectrónica son mencionados a continuación, incluyendo algunos ejemplos de heterojunturas.



**Figura 2.29:** Imagen SEM de películas de ZnO y curvas I-V de ZnO-Cu<sub>2</sub>O con diferentes concentraciones de etanol en solución [104].

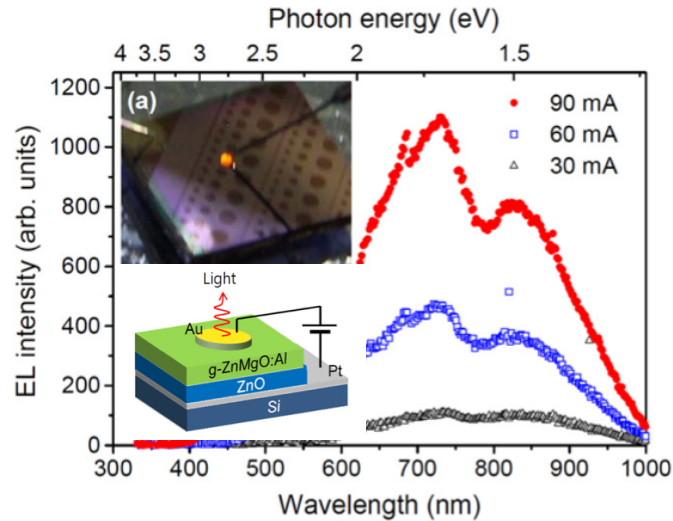
Debido a que su gap es amplio, el ZnO es transparente en parte del espectro electromagnético. Por lo tanto si este óxido es dopado con algún tipo de aditivo, como por ejemplo Al, puede ser usado como un TCO al igual que el SnO<sub>2</sub>. Los constituyentes de Zn y Al son mucho mas baratos y menos tóxicos en comparación con el comúnmente utilizado Sn e In (ITO). Normalmente este óxido ha sido utilizado comercialmente como contacto frontal en celdas solares y así evita el efecto de sombra necesariamente asociado a los contactos metálicos.

Algunas aplicaciones mas recientes son aprovechadas debido a que la superficie del ZnO puede ser fuertemente influenciada por diversos gases, por ende este es utilizado en sensores de gas. Además se pueden obtener transistores transparentes de película delgada (TTFT) con el ZnO. Similar a los transistores de efecto de campo, que incluso pueden no necesitar la union p-n [103].

También se han reportado distintos tipos de heterojunturas con comportamientos que se enmarcan en juntas tipo Schottky. En este caso la Figura 2.29 muestra una imagen SEM y la curva característica de corriente en función del voltaje, para una muestra de ZnO depositada sobre sustratos de Cu<sub>2</sub>O en donde se lleva a cabo la formación de la heterojuntura tipo p-n [104].

En la misma vía algunos autores han obtenido homojunturas con propiedades de emisión de luz (LED) a base de estas estructuras de ZnO. En donde juega un papel muy importante el tipo de dopante, puesto que este tiene influencia en la difusión de los portadores y recombinación de los mismos, un ejemplo de este tipo se muestra en la Figura 2.30.





**Figura 2.30:** espectro de EL de la heteroestructura MISM que se muestra en el inset, con diferentes corrientes de operación. [105]

En este caso el espectro de emisión de la electroluminiscencia (EL) cubre las regiones del visible e infrarrojo cercano para voltajes de operación bajos de 3-5 V. El origen de esta EL es atribuido a la generación de huecos en los procesos de impacto y posterior ionización en la región cercana a la capa ZnMgO:Al [105].

## 2.4 Aluminio poroso ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Los óxidos anódicos pueden ser clasificados según el electrolito involucrado en la reacción, dado que este último es determinante para la formación de una estructura porosa. Si el electrolito utilizado posee poca habilidad para disolver el óxido, el resultado será una película sin poros que se formara rápidamente y el espesor de la misma dependerá del voltaje aplicado. Otro tipo de electrolito es aquel que ejerce una acción sobre la película del óxido, actuando en la interfase del sistema óxido/solución de manera que se disuelve el material en donde el campo eléctrico es más alto. Las películas de óxido como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  generalmente se fabrican con este tipo de electrolitos, como por ejemplo, ácido oxálico, ácido maleico y ácido malónico [106].

### 2.4.1 Antecedentes

El ordenamiento de estructuras porosas ha tenido gran interés en los últimos años debido a la variedad de sus potenciales aplicaciones y bajos costos de producción.

Dentro de este grupo de estructuras se encuentra el óxido de aluminio, el cual se obtiene a través del anodizado electroquímico del aluminio y puede utilizarse, por ejemplo, como máscara precursora para la transferencia de un patrón poroso a otros materiales. Esto posibilita la fabricación de diferentes nanoestructuras como puntos cuánticos ordenados [107, 108], nano-hilos, nanotubos [109], y silicio poroso ordenado [110]. Esta versatilidad da lugar a una diversificación en las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de estos sistemas.

Teniendo en cuenta el tipo de electrolito que se utiliza para la formación de alúmina porosa, algunos investigadores [111] propusieron que la nucleación del poro es debida al craqueo y auto-sellado de la capa de óxido en algunas crestas preexistentes sobre la superficie de aluminio, lo que da lugar a una capa de óxido de espesor no uniforme denominada capa barrera [112]. *H. Masuda et al.* fué el primero en crecer películas de alúmina con un perfecto ordenamiento hexagonal de los poros. El procedimiento empleado en este caso consiste en un primer anodizado de aluminio durante 10 horas, seguido de la disolución de la capa de alúmina formada, para posteriormente repetir el anodizado por unos minutos.

Una vez elegido el sistema a utilizar para la formación de estas estructuras, es posible monitorear el curso de la reacción por medio de la adquisición de la densidad de corriente a través del tiempo [113], ya que el crecimiento de los óxidos porosos incluye varias etapas que son fácilmente detectables por este medio. En el caso del óxido de aluminio, estas etapas están representadas por cuatro procesos: formación del óxido, iniciación de poros, disolución del óxido y prolongación del poro. Cabe mencionar que estos procesos se ven afectados en gran medida por el potencial aplicado, modificando así la estructura final del material. Por lo tanto, a través del monitoreo de la corriente se puede llegar a un ajustado control de la fabricación de la nanoestructura. De esta forma es posible encontrar las condiciones ideales para generar patrones con alto grado de ordenamiento que eventualmente pueden ser transferidos sobre otros materiales como el silicio cristalino.

## Capítulo 3

# Técnicas experimentales

En el capítulo anterior se presentaron las principales características y propiedades de los materiales utilizados en el desarrollo esta tesis. De estos materiales (SP, SnO<sub>2</sub> y ZnO) se mostraron los principales procesos de obtención, y su aplicación en dispositivos de interés tecnológico. A continuación se describen las técnicas experimentales desarrolladas para la obtención de capas de SP, películas delgadas de SnO<sub>2</sub> y de ZnO. También se discute el ensamblado de estas monocapas para lo consecución de heterojunturas tipo PN. Finalmente se describen los equipos utilizados para la caracterización morfológica y estructural de las películas fabricadas, se detallan los métodos utilizados para la caracterización eléctrica de cada capa y de la heterojuntura en si.

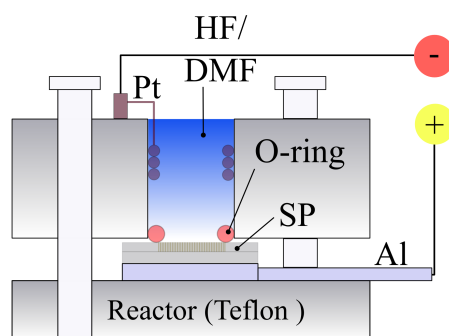
### 3.1 Fabricación de silicio poroso

Las capas porosas de Silicio obtenidas durante el desarrollo de este trabajo fueron realizadas a través del ataque electroquímico de sustratos de silicio cristalino (c-Si), de alta resistividad y con impurezas de boro (B) que lo hacen un semiconductor tipo *p*. Estas capas porosas se obtuvieron controlando la densidad de corriente sobre la superficie del silicio cristalino (vía galvanostática), utilizando electrolitos que contienen flúor. Como se mencionó en el capítulo 2.1, las soluciones o electrolitos de flúor deben estar en presencia de algún tipo de surfactante, ya sea aprotico o protico y de esta manera reducir la tensión superficial. Con esto se consigue que la solución penetre al interior de los poros a medida que se ataca el sustrato cristalino (c-Si). En este trabajo todas las muestras de SP fueron obtenidas con electrolitos de HF al 50 % diluido en DMF, en proporciones de 1:9. Ya que este provee paredes de poros y superficies homogéneas. Los sustratos de c-Si que fueron utilizados en este trabajo, en su mayoría fueron tipo *p* con

resistividades altas que se variaron según el tipo de estudio a analizar:  $10 - 20 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $25.5 - 42.5 \Omega \cdot \text{cm}$  y  $30 - 50 \Omega \cdot \text{cm}$ . Cabe mencionar que todos los sustratos cristalinos usados para las muestras porosas, están orientados preferencialmente en la dirección  $\langle 100 \rangle$ . Mencionamos esto, debido a que los efectos originados por la orientación preferencial del sustrato no es tema de interés en el desarrollo de esta tesis. Como se mencionó en el capítulo anterior, las condiciones de anodizado son fuertemente influyentes sobre el material poroso resultante. Por ende las muestras fabricadas (SP macro) a partir de los sustratos tipo  $p$ , fueron preparadas a oscuras. Por lo que el efecto inducido por la luz durante el anodizado tampoco fué tema de estudio en este trabajo de tesis. Cabe mencionar que las condiciones de operación para la síntesis de las capas porosas siempre fueron a temperatura y presión ambiente. Finalmente las capas porosas fueron secadas con flujo de nitrógeno y en algunos casos en flujo de argón.

#### 3.1.1 Celda electroquímica

El desarrollo de la parte de síntesis de los sustratos porosos se realizó a través de dos tipos de celda electroquímica con leves modificaciones una respecto de la otra. Estas modificaciones trajeron consigo la obtención de materiales más homogéneos. Es de notar que la disposición y configuración de nuestras celdas no son similares a las reportadas en la literatura, la configuración posee ciertas similitudes a la celda simple de la Figura 2.8. En la Figura 3.1 se observa el esquema de configuración de las películas delgadas de SP. El  $c\text{-Si}$  que se va a atacar electroquímicamente se utiliza como ánodo

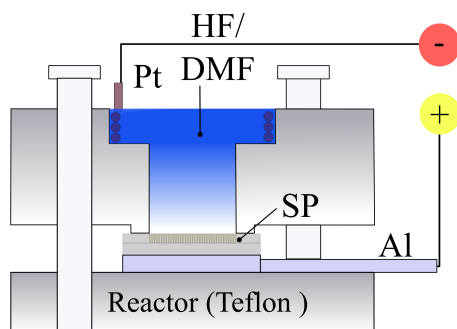


**Figura 3.1:** Esquema de la celda electroquímica utilizada para el anodizado de los sustratos de  $c\text{-Si}$ . La celda esta construida en su totalidad de Teflón, y el diámetro efectivo de ataque de la oblea de  $c\text{-Si}$  es de 0.5 cm. La polarización del sistema, consiste en conectar la fuente de corriente al cátodo de Platino Pt y el contacto positivo conectado al ánodo de  $c\text{-Si}$ .

y va sobre el contacto posterior de aluminio. Este va polarizado positivo y es donde

### 3. Técnicas experimentales

los iones fluoruro migran para hacer efectivo el ataque. Del otro lado se encuentra el cátodo, en este caso se utiliza Platino. Este se eligió ya que es un metal noble que resiste el ataque del HF y además es conductor. El reactor en el cual se lleva a cabo la reacción, se elaboró a partir de un material resistente al HF, en este caso, fué de politetrafluoroetileno  $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2\text{]}_x^-$ , también conocido como Teflon<sup>®</sup>. La parte superior de Teflón se ubica sobre la parte pulida del sustrato de c-Si mediante un sello (*O-ring*) de vitón, y se ajusta con los respectivos tornillos, como se muestra en la Figura 3.1. El diámetro de ataque sobre la oblea de c-Si es de 0.5 cm. Esta configuración aunque permitió obtener parte de las muestras utilizadas en este trabajo, tiene una desventaja debido a que las capas porosas son inhomogéneas en espesor y porosidad. Pero estos inconvenientes pueden eliminarse al utilizar sistemas de celdas simples e incluso dobles como se mencionó en el capítulo 2.1. Además el uso de estos sellos (*O-ring*) de vitón produce distribuciones de campo inhomogéneo sobre el área de ataque del sustrato de c-Si, generando una variación del espesor final de la película porosa para diferentes radios de esta. Teniendo en cuenta lo anterior, se realizaron modificaciones importantes sobre el diseño de la celda que se mostró en la Figura 3.1. En este nuevo diseño el cual se muestra en la Figura 3.2, se descarta la presencia del sello de vitón (*O-ring*) y se deja una pequeña muesca que sobresale de la pieza de teflon. En esta Figura se



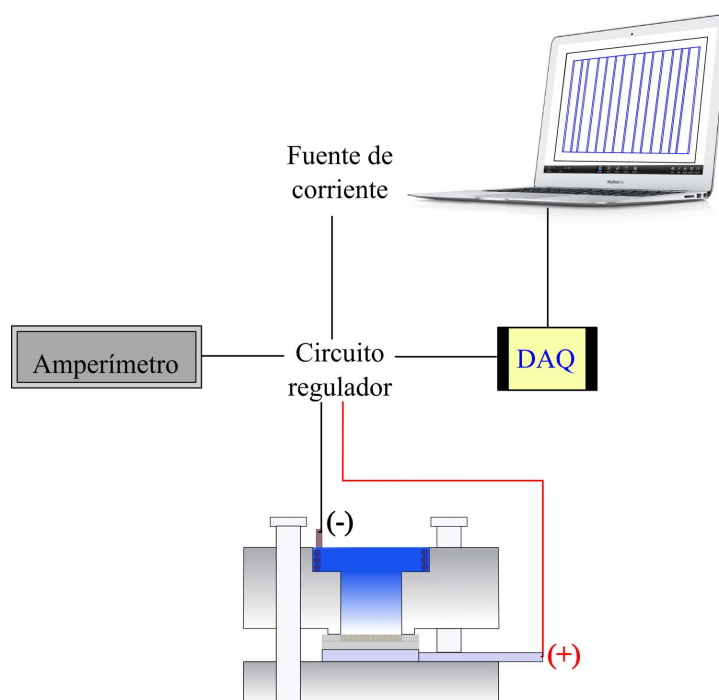
**Figura 3.2:** Esquema de la celda electroquímica utilizada para el anodizado de los sustratos de c-Si. La celda esta construida en su totalidad de Teflón, y el diámetro efectivo de ataque de la oblea de c-Si es de 0.5 cm. En este caso se descarta el sello de vitón (*O-ring*).

observa claramente como las muescas de teflon, que sobresalen de la parte superior del reactor se posan directamente sobre el sustrato de c-Si. Estas actúan como sello pero manteniendo la forma geométrica y tamaño del volumen que contiene el electrolito, sin modificar las líneas de campo eléctrico. Como ocurría con el sello de vitón. Una modificación importante para que la distribución de campo sea más homogéneo, fué el

ensanchamiento de la parte superior interna de la pieza de teflon. De esta manera el electrodo de Pt permanece en la parte superior del reactor, permitiendo que cualquier cambio en la distribución del campo se equilibre al momento de incidir sobre la interfase de c-Si/electrólito. Con estas modificaciones sobre el reactor, se logró terminar con los problemas de inhomogeneidad en las películas porosas.

#### 3.1.2 Montaje experimental para la obtención de SP

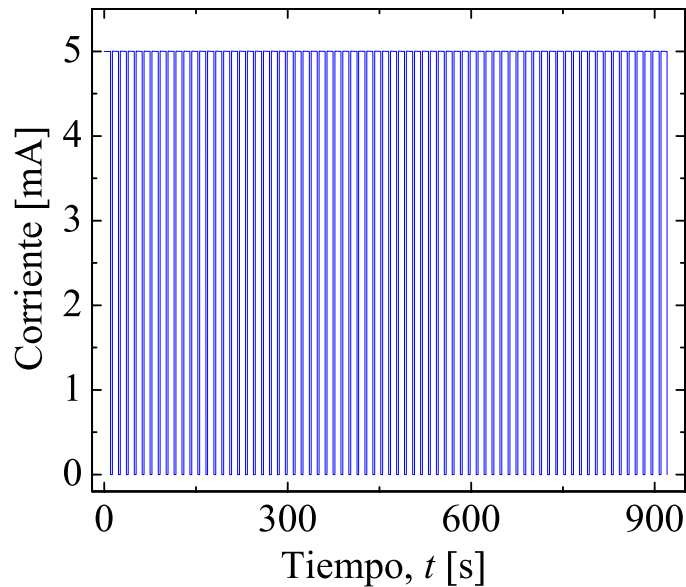
En la Figura 3.3 se observa el esquema que se utilizó para el anodizado de los sustratos de c-Si. Para esta disposición, el proceso se lleva a cabo ubicando la salida positiva de la fuente al ánodo de c-Si de la celda, mientras que el negativo se ubica en el cátodo de platino. Los procesos para la fabricación de las capas porosas se mantuvieron constantes durante el desarrollo de la tesis. Parámetros como la corriente de anodizado, el tiempo y la solución electrolítica se optimizan para cada preparación de sustratos porosos. Un perfil de corriente en función del tiempo, define el espesor de las películas porosas.



**Figura 3.3:** Esquema del proceso que se lleva a cabo para la obtención de las películas porosas de silicio.

En primera instancia, este perfil se realiza a través de códigos computacionales diseñados específicamente para este objetivo. Una vez determinado el diseño, se procede

a aplicar este perfil al sistema sustrato de  $c$ -Si/solución electrolítica. Este paso se realiza utilizando un circuito desarrollado en el laboratorio que permite un perfil de tensión, el cual ingresa a una placa de adquisición analógica-digital de 14 bits controlada por computadora, y que es requerida para la obtención del perfil de corriente que posteriormente se aplica al reactor. A su vez la corriente es monitoreada empleando un amperímetro, esto por si durante la experiencia ocurre algún inconveniente en el circuito y conexiones pertinentes.



**Figura 3.4:** Perfil de corriente en función del tiempo, necesario para fabricar las películas de silicio macroporoso.

En la Figura 3.4 se muestra el perfil de corriente en función del tiempo para la síntesis de las capas de SP que se muestran en capítulos posteriores. El perfil de la Figura 3.4 corresponde a un perfil de corriente constante para la obtención de una capa de SP. Se puede observar que a lo largo del perfil se introducen pausas o tiempos muertos, es decir, corrientes nulas durante un pulso de 3 segundos. Esto se utiliza debido a que los pulsos de tiempos cortos, en lugar de un pulso constante, permite la obtención de capas porosas más homogéneas en cuanto a su morfología interna, con poros mejor definidos [41].

#### 3.1.3 Limpieza de los sustratos de silicio cristalino

Aunque las obleas de c-Si que se utilizan son almacenadas en las industrias en condiciones de extrema limpieza, estas suelen presentar algún tipo de película protectora de SiO<sub>2</sub>, fotoresina, o algún tipo de SiO<sub>2</sub> propio de la oxidación natural del silicio. Alternativamente es posible la presencia de una capa superficial de poco espesor de una concentración de dopantes diferente del correspondiente al resto de la oblea de silicio. Para trabajos en donde es necesario el estudio de las propiedades ópticas o bien los espesores de SP son pequeños (500 nm), estas capas pueden presentar algunos problemas en el material resultante. Además cuando las obleas son adquiridas por el laboratorio estas poseen tamaños específicos de fabricación industrial. Por lo que para realizar la síntesis de las muestras de SP, es necesario cortar las obleas y de esa manera pueden adherirse contaminates en la superficie. Para eliminar materias extrañas, óxido superficial y posibles capas de diferente dopado se realiza un procedimiento de limpieza estándar en microelectrónica [114].

Dado que con las obleas utilizadas en nuestro laboratorio solo se necesita remover una capa de sustancias orgánicas u SiO<sub>2</sub> nativo, no es necesario realizar todo el protocolo de limpieza estándar, y por consiguiente se incluyeron algunas modificaciones de ese protocolo de limpieza en este trabajo. Una vez que se han cortado las piezas de c-Si a utilizar durante el proceso de anodizado, se procede con un protocolo de limpieza. Este consiste en sumergir el ó los sustratos de c-Si en acetona, bajo el efecto de ultrasonido durante 5 minutos y así poder retirar todo tipo de sustancia orgánica solubles en este solvente. Posteriormente se enjuaga con agua destilada y a continuación se sumerge el sustrato en una solución de ácido fluorhídrico diluido en agua destilada con una proporción de HF (50 %) : H<sub>2</sub>O (DI) de 1:4, durante 10 minutos. Finalmente se enjuaga nuevamente el sustrato con agua destilada, y se lo somete a un flujo de N<sub>2</sub>, para retirar remanentes de solución o agua destilada. Con este método se logra remover la capa de SiO<sub>2</sub> nativo en la superficie de las obleas de c-Si y cualquier compuesto orgánico no deseado, quedando óptima para el posterior ataque electroquímico.

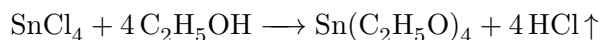
#### 3.2 Síntesis de (SnO<sub>2</sub>)

La obtención de SnO<sub>2</sub> puede llevarse a cabo por diferentes técnicas, ya sean métodos físicos o químicos. Los métodos físicos más utilizados son el bombardeo catódico (sputtering) de un blanco de SnO<sub>2</sub> y ablación laser. Mientras que procesos como la



deposición química en fase vapor o chemical vapour deposition (CVD) es comúnmente utilizado para la obtención de películas delgadas de  $\text{SnO}_2$ . Estas técnicas dan como resultados películas con excelentes propiedades ópticas y eléctricas. Pero por otro lado el equipamiento que se necesita para el desarrollo de estas técnicas es costoso y a su vez implica el montaje de equipos y cámaras de vacío que lo hacen mas complicado. Debido a las limitaciones físicas que se tienen para la implementación de una técnica como las que se nombraron anteriormente, se proponen técnicas de bajo costo (con respecto al equipamiento), basadas en técnicas de química suave, para la obtención de los precursores y materiales de partida.

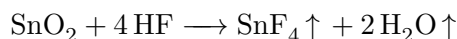
En este trabajo se utilizó la vía húmeda para la obtención de los precursores de  $\text{Sn}^{+4}$  y posteriormente la implementación de métodos fáciles de utilizar, como el baño químico y la deposición por rocío pirolítico. Estos métodos además de permitir la deposición sobre una gran variedad de sustratos, ya sean porosos o no porosos, las mismas se pueden llevar a cabo a temperaturas bajas, lo cual lo convierte en un método relativamente económico. Las soluciones fueron obtenidas a través de la hidrolización de los precursores de  $\text{Sn}^{+4}$ . Este método consiste en solubilizar las sales de partida de  $\text{Sn}^{+4}$  ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) en un volumen fijo de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Este proceso da lugar a las siguientes reacciones químicas de disolución.



Hay que tener en cuenta que este proceso se lleva a cabo para los alcóxidos que no han sido dopados ya sea con exceso de donores o aceptores. Normalmente el uso de aditivos genera películas más conductoras. En el caso del  $\text{SnO}_2$  se utiliza  $\text{NH}_4\text{F}$  como fuente de Flúor. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente. En este caso la sal de amonio se descompone, y el proceso se muestra en la siguiente reacción:

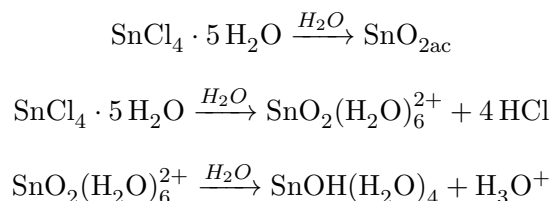


y finalmente el flúor se incorpora en la estructura del óxido de estaño de la siguiente manera:



Cabe mencionar que estos procesos resultan en la formación de un compuesto coordinado de  $\text{Sn}^{+4}$ , este posteriormente pasa por intermediarios de solvatación que permiten

la hidrólisis y condensación del material. Esta última fase, generalmente se alcanza en los procesos que se muestran a continuación, en donde la temperatura juega un papel muy importante. Un mecanismo de reacción representativo de este proceso se presenta a continuación:



En este se muestra el primer paso que concierne a la disociación del compuesto de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  y que posteriormente es solvatado por las moléculas de agua presente en la solución, subsecuentemente las 2 reacciones siguientes corresponden a la hidrolización ácida del ión de  $\text{Sn}^{+4}$ . En este caso el medio ácido es proporcionado por la sal de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Todo el proceso se lleva a cabo durante un tiempo de 60 minutos con una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y agitación constante, hasta conseguir una solución traslúcida y libre de aglomerados o partículas suspendidas.

Este tipo de soluciones son fundamentales para los procesos que posteriormente son usados en la obtención del  $\text{SnO}_2$  intrínseco y dopado con impurezas donoras como el  $\text{NH}_4\text{F}$ . Para todos los depósitos realizados en el desarrollo de los capítulos posteriores, se utilizó una concentración de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  0.24 M para las soluciones madres en etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Como precursor de impurezas se utilizó el Fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) como dopante tipo *n*. La incorporación de  $\text{NH}_4\text{F}$  se hizo manteniendo la relación F/Sn. La concentración de la sal de amonio se varió entre 0% a 16% y para algunos experimentos se utilizó una concentración de 5%.

A manera de resumen, se muestran en la Figura 3.5 un esquema del diagrama de flujo utilizado en esta sección para la obtención de las soluciones de Sn intrínsecos y dopados con sales de F.

A continuación se describen brevemente los dos métodos utilizados para la deposición del  $\text{SnO}_2$  sobre sustratos no porosos y sustratos como el silicio macroporoso (SP) (que se describió en la sección anterior).

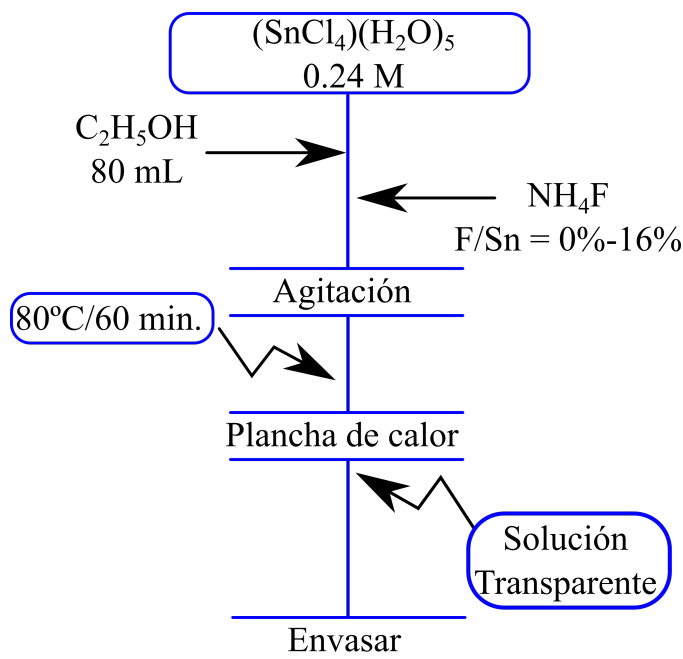


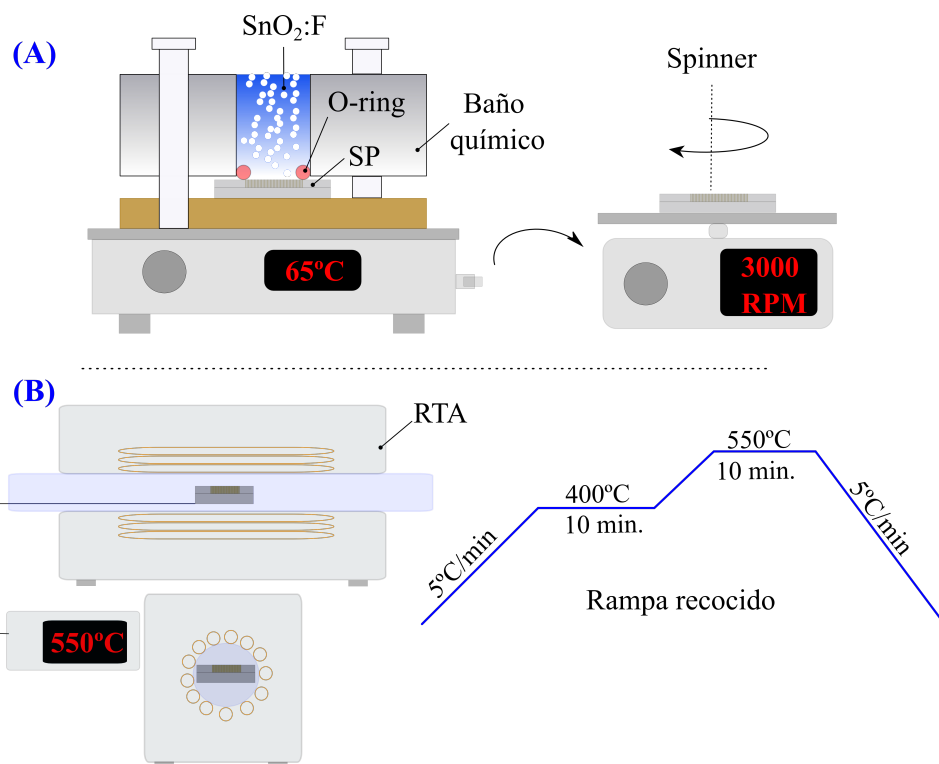
Figura 3.5: Diagrama de flujo del proceso de síntesis de las soluciones de Sn.

### 3.2.1 Deposición de $(\text{SnO}_2)$ por baño químico

Los procesos que se realizan en esta subsección y la que sigue fueron desarrollados con el objetivo de obtener una estructura condensada del  $\text{SnO}_2$  intrínseco o dopado sobre diferentes sustratos.

En especial la deposición a través del baño químico se realizó para tratar de cubrir el interior de la superficie porosa del SP y de esta manera obtener heteroestructuras del tipo P-N. Por medio de esta técnica se lograron obtener los primeros resultados del llenado de poros sobre los sustratos de SP. Principalmente esta se implementó sobre las estructuras porosas ya que es un método muy conveniente desde el punto de vista económico para introducir partículas al interior de la matriz porosa.

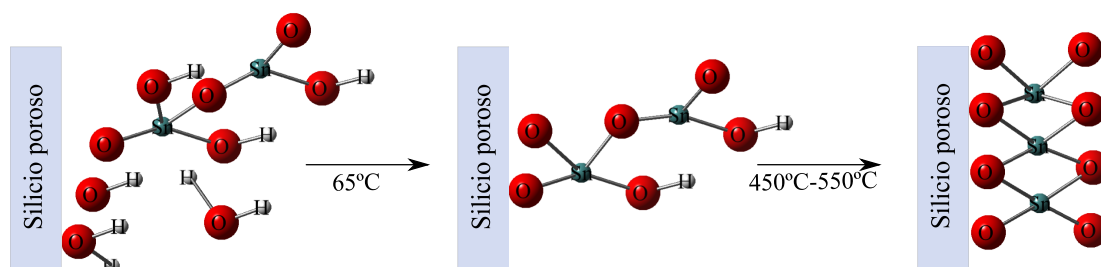
En la Figura 3.6 se muestra un esquema del proceso que se lleva a cabo para obtener una heteroestructura de SP/ $\text{SnO}_2$ . En esta se muestra un proceso sencillo que consta de la inmersión del sustrato poroso en una solución (A), obtenida de la manera que se especificó anteriormente. Este proceso se lleva a cabo durante 30 minutos a una temperatura de  $65^\circ\text{C}$ , posteriormente se deja enfriar el sustrato y se somete a un proceso de spinner durante 1 minuto a una velocidad de giro de 3000 RPM (A). Finalizado este proceso, permite la homogeneización de la superficie del sustrato (SP), ya que por



**Figura 3.6:** Esquema del proceso de baño químico que se lleva a cabo para la deposición de SnO<sub>2</sub>. (A) Reactor baño químico y spinner, (B) Horno RTA (lámparas que irradian mayoritariamente en el IR) y rampa de recocido térmico.

tensión superficial el precursor ingresa al interior del poro. Posteriormente el proceso de obtención del SnO<sub>2</sub> se culmina con un recocido térmico que se realiza por medio de un horno RTA (Rapid thermal annealing) el cual consiste de una estructura tubular con lámparas que irradian mayoritariamente en el infrarrojo (B). De esta manera se obtiene una condensación rápida de la estructura del SnO<sub>2</sub> en el interior del SP. La rampa que se utiliza para este proceso se detalla en la 3.6, esta consiste en: 10 min. en 400°C y 12 min en 550°C (cristalización). La tasa de calentamiento se mantiene en 5°C/min., tanto para las rampas de ascenso como para las de enfriamiento. El proceso descrito esquemáticamente en la Figura 3.6, se emplea generalmente para generar la condensación del ión de Sn<sup>+4</sup>. Permitiendo así la formación de la fase de SnO<sub>2</sub> deseada al interior de la estructura del SP. Un esquema que ilustra este proceso de condensación

se muestra en la Figura 3.7. Cabe mencionar que las muestras de silicio poroso poseen



**Figura 3.7:** Procesos de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo durante la deposición por medio del baño químico y recocido térmico.

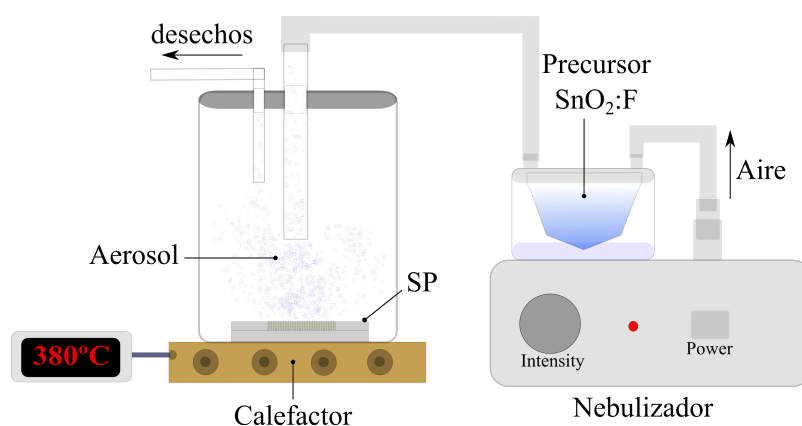
un alto grado de hidrofobicidad, ya que después de su fabricación en este queda un remanente de enlaces de hidrógeno superficial, debido al subproducto residual de la reacción con el HF (Esto se mostró en el capítulo 2.1). Por lo tanto, para eliminar esta hidrofobicidad de la superficie, se realizó un tratamiento previo a la inmersión, con una base de Hidróxido de Tetrabutil Amonio (HTBA) al 1% durante 30 minutos en ultrasonido. Este proceso permite el reemplazo de enlaces Si-H por Si-OH en la superficie del SP, permitiendo que especies polares interactúen con esta. Obteniendo así una mayor penetración del SnO<sub>2</sub> en los poros.

### 3.2.2 Deposición de SnO<sub>2</sub> por Spray Pirólisis

En la sección anterior se describieron los procesos necesarios para la inserción del material conductor al interior de la estructura porosa del silicio (SP). Aunque se optimizó de buena forma este proceso, el llenado o cubrimiento de las paredes del SP no fué tan eficiente. Por consiguiente se implementó la técnica de Spray Pirólisis, esta tiene varias cualidades que nos permitieron mejorar el cubrimiento de la superficie del semiconductor poroso.

Este método involucra la atomización de una solución e incita a la formación de microgotas, que posteriormente se traducen en partículas sólidas del material, en este caso el SnO<sub>2</sub>. El aerosol es arrastrado a través de tuberías hasta la campana de reacción en donde las gotas del precursor entran en contacto con la superficie caliente del sustrato y genera el depósito del compuesto. Dependiendo del tipo de solvente, concentración y temperatura del sustrato, se obtiene un material particulado que va desde los nanómetros hasta algunos micrómetros de tamaño.

En la Figura 3.8 se esquematiza el equipo de spray pirólisis utilizado para el crecimiento de las películas de  $\text{SnO}_2$ . Este consiste de un nebulizador que genera las microgotas a partir de la solución precursora, un gas portador que en este caso es el aire y un reactor que consiste de una campana de pyrex que se encuentra apoyada sobre un calefactor. El aerosol es generado en el nebulizador por efecto de una membrana vibrante en frecuencias ultrasónicas. Durante la etapa de descomposición, las gotas sufren simultáneamente diferentes procesos fisicoquímicos tales como la evaporación del solvente, precipitación y reacción. A través de este método se obtienen películas homogéneas con grandes áreas superficiales. Este proceso se lleva a cabo utilizando las



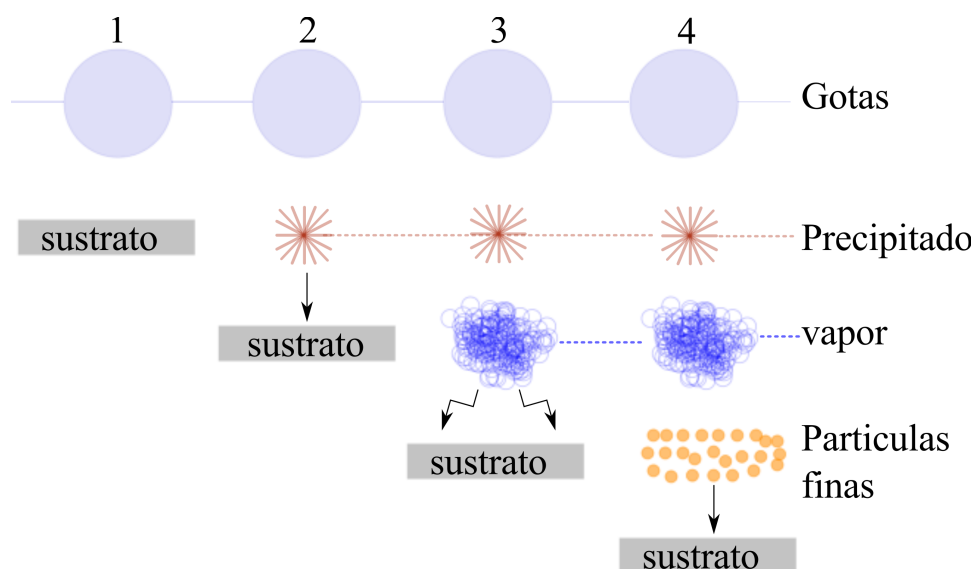
**Figura 3.8:** Esquema representativo del equipo de spray utilizado para la deposición de  $\text{SnO}_2$ .

mismas soluciones precursoras que se utilizaron para el método de baño químico. Soluciones a base de etanol, el cual permite la hidrólisis y solvatación del ión de  $\text{Sn}^{+4}$ . Otros parámetros como la temperatura, tiempo de deposición, son modificados dependiendo del objetivo a alcanzar. Estos parámetros fueron estudiados con mayor profundidad en capítulos posteriores. Generalmente se utilizaron para la calibración del espesor, tiempos de deposición entre 5 y 30 minutos, y temperaturas entre los 300°C y 450°C. Esto con el fin de conseguir una película de  $\text{SnO}_2$  transparente y de baja resistividad. En secciones posteriores en donde se describen las técnicas de caracterización utilizadas, se detallan los parámetros físicos que se optimizaron durante el crecimiento de estas capas conductoras.

Dependiendo de la temperatura sobre la superficie del sustrato, se pueden considerar

varios procesos. Estos pueden describirse de forma simplificada por alguno de los cuatro esquemas de reacción que se presentan a continuación. Estos esquemas se representan en la Figura 3.9.

1. Proceso 1. Dado el caso de que las temperaturas sean bajas ( $100^{\circ}\text{C}$  -  $200^{\circ}\text{C}$ ), las microgotas llegan al sustrato en estado líquido. Por ende el solvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.
2. Proceso 2. Para temperaturas intermedias ( $200^{\circ}\text{C}$  -  $300^{\circ}\text{C}$ ) el solvente se evapora mucho más rápido antes de llegar al sustrato y los precipitados alcanzan el sustrato en forma sólida.
3. Proceso 3. En esta fase las temperaturas son suficientemente altas ( $380^{\circ}\text{C}$  -  $500^{\circ}\text{C}$ ) y los solventes suficientemente volátiles. Estos sufren evaporación y sublimación consecutivamente. Los vapores obtenidos difunden hacia el sustrato donde se da lugar a una reacción gas-sólido heterogénea para producir el compuesto final.
4. Proceso 4. A temperaturas muy altas (mayores a  $500^{\circ}\text{C}$ ), la reacción química se efectúa antes de que los vapores alcancen el sustrato. Por ende el producto de esta reacción se deposita en forma de polvo fino.



**Figura 3.9:** Esquema de depósito de los etóxidos nebulizados para el proceso de spray pirólisis en función de la temperatura del sustrato.

Es posible obtener una película en cada uno de los 4 casos mostrados en la Figura 3.9, pero la adherencia, en el caso 1, 2 y 4 es bastante deficiente. Esta puede mejorarse con tratamientos térmicos posteriores a la deposición. En el caso del proceso 3, esta vía resulta en películas con buena adherencia y de alta calidad óptica. Además la estructura cristalina de estas películas son acordes a la fase rutilo del  $\text{SnO}_2$ . Todos los depósitos de  $\text{SnO}_2$  que se realizaron en el transcurso de esta tesis, se encasillan en la modalidad del proceso 3. Esto debido a la temperatura que se utilizó en la deposición de las soluciones de  $\text{SnO}_2$ . Como se mencionó anteriormente, esta reacción química es casi siempre heterogénea (reacción gas-sólido). La secuencia de eventos en estos procesos heterogéneos es generalmente la siguiente.

1. Difusión de reactantes hacia la superficie.
2. Adsorción de reactantes sobre la superficie.
3. Procesos superficiales tales como: Reacción química, movimiento superficial, etc.
4. Adsorción de productos en la superficie.
5. Difusión de productos fuera de la superficie.

De todos los procesos que se mencionaron, generalmente el más lento de ellos es el que determina la cinética de la reacción.

### 3.3 Síntesis de ZnO

Durante todo el proceso de síntesis y deposición, se hace mucho énfasis en implementar técnicas de bajo costo y fáciles de utilizar. Debido a esto, la obtención de los compuestos de ZnO, intrínsecos y dopados, se obtuvieron a través de la técnica de sol-gel, al igual que los óxidos de Sn descritos en la sección anterior.

Los procesos sol-gel, como se explicó anteriormente, constituyen de una sucesión de transformaciones, tales como: (a) hidrólisis del precursor; (b) polimerización a través de sucesivas adiciones de iones, formando puentes -oxo-, hidróxilo, o puentes -acuo-; (c) condensación-deshidratación; (d) nucleación y (e) crecimiento [115]. Dependiendo de la naturaleza de los precursores, dos rutas sol-gel son normalmente usadas: alcóxidos metálicos en solventes orgánicos o sales metálicas en soluciones acuosas. La vía que se utilizó en la síntesis de ZnO para esta tesis, involucra varios pasos. Estos son intermediarios entre las soluciones alcohólicas y las sales metálicas. El reactivo principal para esta síntesis es la sal de partida. Por lo general se utilizan nitratos, cloruros



### 3. Técnicas experimentales

(Cl<sup>-</sup>), percloratos (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) o sales orgánicas como acetatos (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) y acetilacetona-  
tos (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) disueltos en medios alcohólicos.

Los precursores más utilizados son acetatos dihidratados (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> · 2 H<sub>2</sub>O). Aunque es conveniente trabajar directamente con los alcóxidos metálicos, ya que ofrecen varias ventajas químicas. Pero estos son muy sensibles a la humedad, altamente reactivos y bastante costosos. Por consiguiente los precursores de sales metálicas serían los más convenientes. En general todos los precursores son útiles, sin embargo con los contraiones presentes, estos, dependiendo del ión son difíciles de remover y es determinante en el resultado de la síntesis. Debido a esto hemos elegido la fuente de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O para el desarrollo de la mayor parte de la tesis (para la síntesis de ZnO), ya que estos se descomponen fácilmente bajo recocido térmico generando productos que son volátiles.

Para llevar a cabo el proceso de hidrólisis, polimerización, etc., es necesario elegir bien el solvente que permita la mejor vía de obtención de una película delgada con propiedades optoelectrónicas óptimas. Normalmente para disolver sales inorgánicas, es necesario utilizar solventes con altas constantes dieléctricas. En la tabla 3.1 se muestran las propiedades de los solventes que se utilizaron en la síntesis del ZnO intrínseco y dopado.

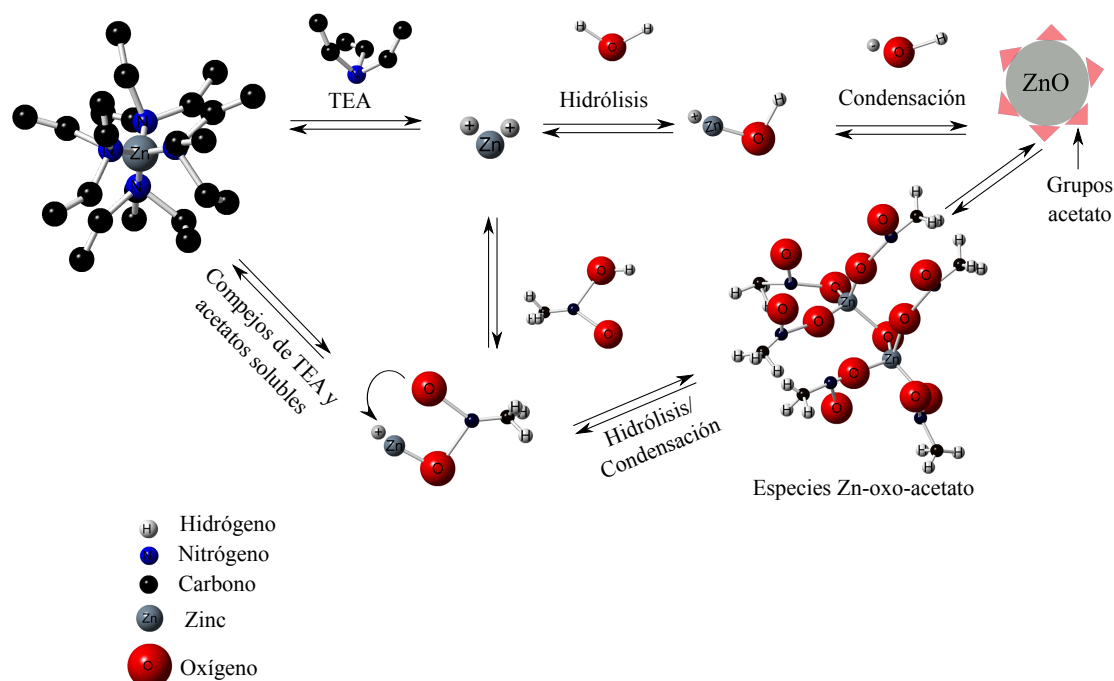
La síntesis de ZnO en este trabajo se llevó a cabo utilizando CH<sub>3</sub>OH y CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, ya que el acetato de zinc es más soluble en estos dos solventes, esto está de acuerdo con las constantes dieléctricas que presentan los respectivos compuestos. Cabe destacar que el acetato es más soluble en metanol que en etanol.

Debido a que en algunos casos la disolución de las sales de zinc no es muy eficiente, se opta por el uso de aditivos que permitan acelerar las reacciones de disolución. Por lo general estos aditivos son especies químicas que cumplen varias funciones en la reacción y normalmente son sustancias básicas, ácidas o agentes quelantes. El Acetato de zinc dihidratado (AZD) tiene una solubilidad limitada en alcoholes como el etanol

Alcohol	Fórmula	Const. dieléctrica a 20°C	P. de ebullición (°C)
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32.35	64.7
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	25.00	78.3
2-propanol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	18.62	82.2

**Tabla 3.1:** Constantes dieléctricas y puntos de ebullición de los solventes más usados para la síntesis de ZnO.

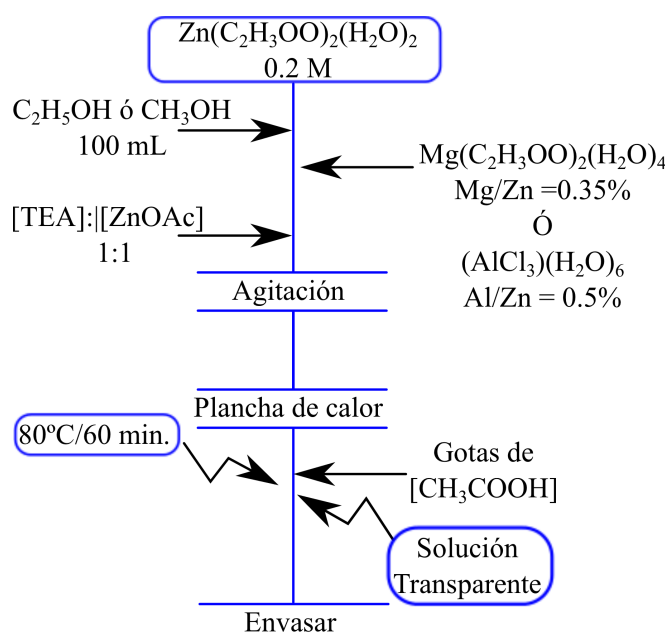
### 3. Técnicas experimentales



**Figura 3.10:** Esquema de las reacciones de hidrólisis y condensación que son estimuladas por la temperatura en el proceso de síntesis de ZnO.

y 2-propanol. Por lo tanto, agentes como (mono- o tri-) etanolaminas ó ácido láctico ayudan a completar la disolución y formación de un sol estable. Estos aditivos juegan papeles importantes en la quelación y estabilización de complejos, los cuales impiden la rápida precipitación de especies como el hidróxido de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) y permite que las dispersiones sean estables en la solución final. En la síntesis del ZnO se usó Trietilamina (TEA)  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$  el cual actúa como un agente de quelación sobre el átomo de zinc. En la Figura 3.10 se describe un posible mecanismo de reacción, por el cual se obtiene el depósito ZnO. Las principales especies que hacen parte de la solución precursora, son (AZD, etanol y TEA). En este medio es forzada la hidrólisis y condensación del catión de  $\text{Zn}^{+2}$ , ya que estas reacciones son relativamente lentas, debido a las pocas cantidades de agua (resultante de la sal de zinc). Inicialmente la adición de TEA a la solución de zinc retarda la condensación del catión; sin embargo la presencia de los grupos amino incrementan el pH y por lo tanto promueven la formación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . En este punto el ión  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  juega un papel muy importante, ya que forma un complejo con el ión  $\text{Zn}^{+2}$  y entra en competencia con el complejo formado por el TEA. Las principales reacciones que ocurren durante la formación de ZnO se muestran en la Figura 3.10. En este

esquema tres especies nucleofílicas entran en juego ( $\text{TEA}$ ,  $\text{HO}^-$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) y están en competencia por el catión  $\text{Zn}^{+2}$ . En este caso si los grupos  $\text{HO}^-$  atacan, este proceso tiende a la formación de pequeños oligómeros de zinc-oxo-acetato. Los cuales suelen formarse en los estados iniciales de la reacción. Posteriormente durante la hidrólisis, los complejos solubles como el  $\text{Zn-MEA}$  ó  $\text{Zn-OCOCH}_3$  se forman gradualmente a medida que transcurre el tiempo. Finalmente la condensación progresiva de las fracciones hidrolizadas da lugar al material que se agrega o polimeriza durante el crecimiento de la capa conductora (película de  $\text{ZnO}$ ). Un breve resumen se detalla en la Figura 3.11



**Figura 3.11:** Diagrama de flujo de los procesos realizados para la obtención de los etóxidos de Zn intrínsecos y dopados con Al y Mg.

con un diagrama de flujo del proceso que se utilizó para la obtención del  $\text{ZnO}$  sobre sustratos porosos de silicio y sustratos de vidrio (borofloat). Este se realizó para las muestras de  $\text{ZnO}$  dopadas con Al y Mg respectivamente.

### 3.3.1 Deposición de $\text{ZnO}$ por rocío pirolítico

Los procesos realizados para la obtención de películas delgadas de  $\text{ZnO}$  fueron optimizados de la misma manera que para los depósitos de  $\text{SnO}_2$ . Para estas películas de  $\text{ZnO}$  se sintetizaron las soluciones de partida (soluciones de Zn) por medio de la técnica de sol-gel, como se explicó en la sección anterior. Posteriormente se utilizó el mismo

sistema de spray pirólisis (ver Figura 3.8) que se empleó para la deposición de las películas de SnO<sub>2</sub>. La temperatura utilizada para los depósitos de ZnO dopados con magnesio (Mg) y aluminio (Al) fue de 450°C durante todo el proceso de deposición. La optimización de estos parámetros de crecimiento se realizó sobre los sustratos de vidrio, estos parámetros se muestran en secciones posteriores en lo que concierne a la caracterización de las capas conductoras. Cabe mencionar que estos procesos también se llevaron a cabo sobre los sustratos de SP.

#### 3.4 Fabricación de alúmina porosa

Estas capas de alumina porosa se fabricaron siguiendo la metodología propuesta por *H. Masuda et al.* [112] con ligeras modificaciones que se detallaran a continuación.

La concentración utilizada en este trabajo se modificó con respecto a la empleada por *H. Masuda et al.*, tal como se detalla más adelante. Como sustratos se utilizaron láminas de Al de 1 mm de espesor con un área de  $13 \times 13 \text{ mm}^2$  y 99% de pureza, estos sustratos fueron desengrasados con una solución de NaOH 10% durante 30 s y enjuagados con agua desionizada. Posteriormente los sustratos fueron neutralizados en una solución de HNO<sub>3</sub> 10% por varios segundos. Con el objetivo de eliminar rugosidades sobre la superficie, se realizó un ataque electroquímico (electropulido) sobre el sustrato de aluminio, utilizando una solución de HClO<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH al 25%, aplicando un voltaje de 20 V durante 20 minutos y manteniendo la temperatura constante en 5°C.

Finalmente se procedió al anodizado de la superficie electropulida de aluminio. Este anodizado se realizó en tres etapas usando una solución de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 M a una temperatura de 5°C durante 20 min, 30 min y 10 min, respectivamente. Además, entre cada etapa de anodizado se realizó un decapado de la película de óxido formada, utilizando una mezcla de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 60°C durante 5 minutos. Como paso final se sumerge la película de alúmina en una solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 2% manteniendo la temperatura a 60°C durante 15 minutos, con esto se consigue ajustar el diámetro del poro.

El sistema utilizado para la obtención de las películas de alúmina porosa es similar al utilizado en las capas de silicio poroso (ver Figura 3.3). Este cuenta con un reactor de Teflon<sup>®</sup>, en el cual se introduce el electrolito. El cátodo del reactor lo constituye el propio sustrato de Al. El otro electrodo es un alambre de platino, que junto con el cátodo van conectados a la fuente de voltaje que entrega el potencial necesario para el anodizado. Con el objetivo de determinar la tasa de anodizado a partir de una curva de corriente–tiempo, se utilizó un amperímetro Picotest M3500A durante el

proceso de formación de las capas de alúmina porosa. Debido a que durante el proceso es necesario mantener la temperatura por debajo de la temperatura ambiente. Para esto se recurrió a un dispositivo que utiliza un elemento Peltier como principio de funcionamiento, manteniendo el reactor en valores de  $5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

El procedimiento que se detalló anteriormente se realizó para la obtención de películas porosas y ordenadas de alúmina sobre los sustratos de aluminio. Debido a que la transferencia de esta (autosostenido químico) a otro sustrato como el c-Si, no fue posible. Se realizaron depósitos de aluminio directamente sobre la superficie pulida del sustrato de c-Si, y de esta manera poder realizar el proceso de formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre el sustrato de c-Si cubierto de aluminio. Esta capa de aluminio se obtuvo con el equipo que se describe en la Figura 3.25.

### 3.5 Caracterización morfológica y estructural

Para la caracterización morfológica y estructural de los depósitos de ZnO y  $\text{SnO}_2$  realizados sobre vidrio y SP, existen diversas técnicas que permiten verificar varios tópicos importantes en el proceso de fabricación, tales como: Penetración del material semiconductor al interior de la matriz porosa de silicio, determinación de tamaños y tipos de morfología de los depósitos resultantes, etc. A continuación se detallan brevemente las técnicas que fueron utilizadas durante el desarrollo del presente trabajo de investigación y las condiciones de operación que se aplicaron.

#### 3.5.1 Microscopía

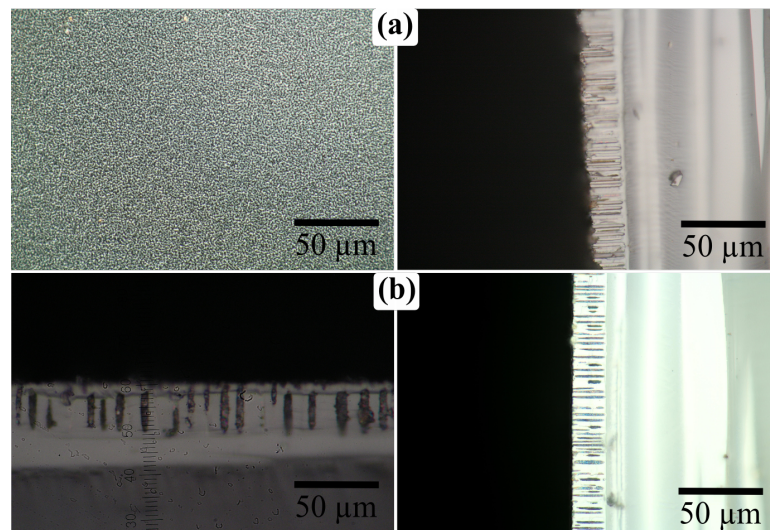
La microscopía es una de las técnicas más importantes en el estudio de las ciencias básicas. Este tipo de técnicas provee un acercamiento con el mundo que esta por debajo del orden microscópico, estas técnicas van más allá de la resolución del ojo humano (sobre  $100 \mu\text{m}$ ). Permitiendo una interacción con procesos que se desarrollan en estas escalas sub-micrométricas.

La microscopía óptica (MO) utiliza las longitudes de onda del espectro visible. Estas longitudes de onda son reflejadas o transmitidas sobre la muestra y entran al ojo después de pasar a través de una columna de magnificación. Todas las otras técnicas de microscopía de imágenes usan otras maneras de interacción (sondas, haces de electrones) y la señal (usualmente electrones) provee un contraste que produce una imagen.

### 3.5.1.1 Microscopía óptica

La MO permite la magnificación de objetos, conectándose directamente con estructuras que están por debajo de la resolución óptica del ojo humano (0.1 mm). Debido al fenómeno de difracción, los microscopios ópticos están limitados a observar estructuras con tamaños por debajo de  $0.2 \mu\text{m}$ . Esta técnica permite realizar un análisis rápido de las estructuras porosas sintetizadas sobre c-Si. Ya que el tamaño de los poros de estas estructuras son del orden de  $1.2 \mu\text{m}$ . Además se puede analizar por medio de esta los depósitos de TCO ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) al interior de las estructuras porosas de silicio y de esta manera confirmar el llenado de los poros, o por lo menos tener una certeza de que el óxido semiconductor ha penetrado al interior de los poros. También por medio de esta técnica se puede tener una idea de los espesores de las películas de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  que fueron depositadas sobre vidrio (borofloat).

En el desarrollo del presente trabajo de investigación, se utilizó la MO en modo reflexión, para la visualización de poros a lo largo del espesor del c-Si, de la misma manera se utilizó para tener primeras aproximaciones sobre el llenado de los poros con los TCO utilizados, y finalmente sirvió para analizar los espesores de los óxidos conductores que fueron depositados sobre vidrio.



**Figura 3.12:** Muestras de SP (a)-izquierda, superficie con un aumento de 100 por y (a)-derecha, perfil de SP sin depósito de TCO; (b)-izquierda, superficie de SP con depósito de  $\text{SnO}_2$  por baño químico y (b)-derecha, perfil de SP con depósito por spray pirólisis.

En la Figura 3.12 se observan las imágenes obtenidas a través del MO en modo de reflexión para las muestras de SP, SP/ $\text{SnO}_2$ , y capas de  $\text{SnO}_2$  que fueron depositadas

sobre vidrio. En la imagen de la Figura 3.12 (a)–derecha se observa claramente la presencia de los poros a lo largo del espesor del sustrato de c-Si. Estos poros son del orden de  $1.2\ \mu\text{m}$  y los espesores oscilan entre  $19\ \mu\text{m}$  y  $20\ \mu\text{m}$ . Los espesores obtenidos para las muestras de SP, depende de la resistividad del sustrato y como es evidente, del tiempo de anodizado. En la Figura 3.12 (a) la estructura porosa se obtuvo a partir de un sustrato de c-Si tipo *p* con resistividad de  $25.2\text{-}42.5\ \Omega\text{cm}$ .

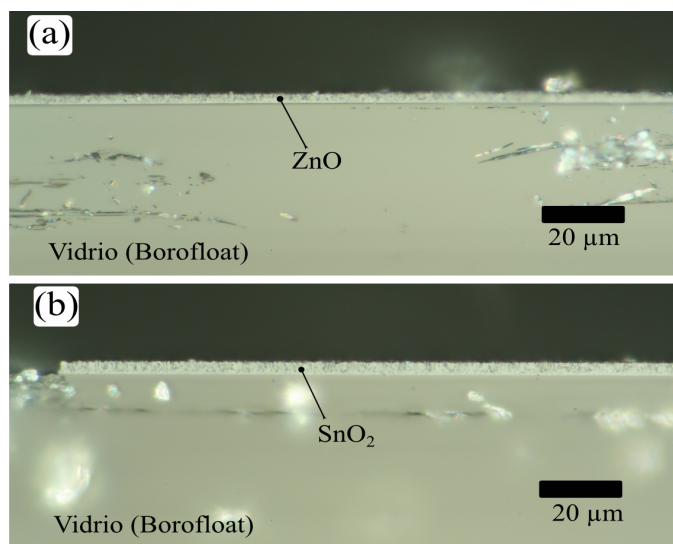
También se muestra la superficie del SP, aunque los poros no están bien definidos por el tamaño que poseen estos. No obstante se alcanza a observar la red porosa sobre la superficie. Estas muestras se sintetizaron conforme al procedimiento que se detalló en secciones anteriores. De esta figura de SP sin depósito, se identifica claramente la homogeneidad de los poros a lo largo del espesor del mismo, también se puede apreciar que las distancias entre poro son del orden de  $1\ \mu\text{m}$ . En la Figura 3.12 (b) se aprecian dos imágenes de sustratos de SP con dos tipos de cubrimiento, uno realizado por medio de la técnica de baño químico y la otra obtenida por medio de la técnica de spray pirólisis (detalles de las técnicas en la sección de síntesis y deposición).

En la imagen de la izquierda se muestra el depósito de  $\text{SnO}_2$  realizado por medio del baño químico. En esta imagen se aprecia un cambio de color (interferencia) debido a la presencia de partículas al interior del poro de silicio. Es de notar que estas partículas no cubren de manera homogénea la totalidad del poro, indicando que la técnica aunque permite la inserción de material dentro de la estructura porosa, no es muy eficiente en el cubrimiento de las paredes del poro. Del otro lado la imagen que corresponde al depósito de  $\text{SnO}_2$  realizado por medio de la técnica de spray pirólisis. Exhibe cambios de color a lo largo del poro y de toda la capa porosa, concluyendo de esta manera que la técnica de spray permite un cubrimiento muy homogéneo de la superficie de las paredes del poro.

Esto se nota más debido a que la interferencia en las paredes del poro (cambio de color) es mas evidente. Inclusive es posible observar una estructura granulada al interior del poro, por lo que se confirmaría la presencia de  $\text{SnO}_2$  en el poro y en la superficie. De la misma manera se realizaron imágenes con el MO para las estructuras porosas y no porosas con TCO. Se realizaron detalles de los cortes transversales de películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  sobre vidrio.

En estas imágenes que se muestran en la Figura 3.13 se observan espesores constantes a lo largo del perfil estudiado. De esta manera se logró obtener una primera aproximación del espesor de la película depositada. Cabe mencionar que estos espesores son observados para las muestras que fueron obtenidas en tiempos de 10 minutos en adelante, ya que para tiempos menores los espesores están por fuera de la resolución

del equipo. Para realizar las observaciones y para obtener las imágenes digitalizadas se utilizó un microscopio Olympus BX51 con una cámara digital Canon DSLR acoplada y conectada a una computadora.

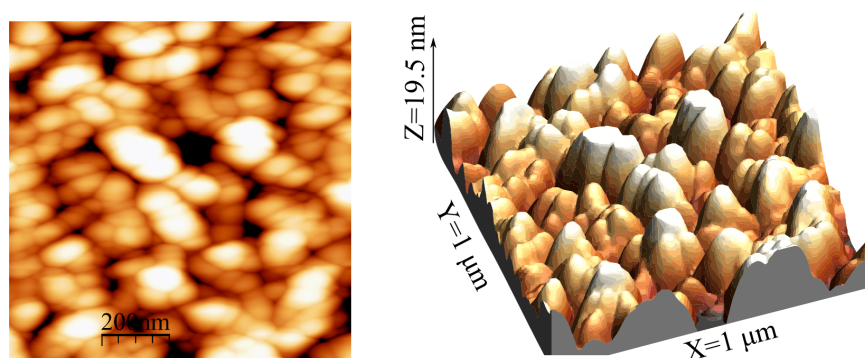


**Figura 3.13:** (a)-Muestras de ZnO sobre vidrio (espesor de  $2.7 \mu\text{m}$ ) y (b)-Muestra de  $\text{SnO}_2$  sobre vidrio con un espesor aproximado de  $3.5 \mu\text{m}$ , depositados por medio de la técnica de spray pirólisis.

#### 3.5.1.2 Microscopía AFM

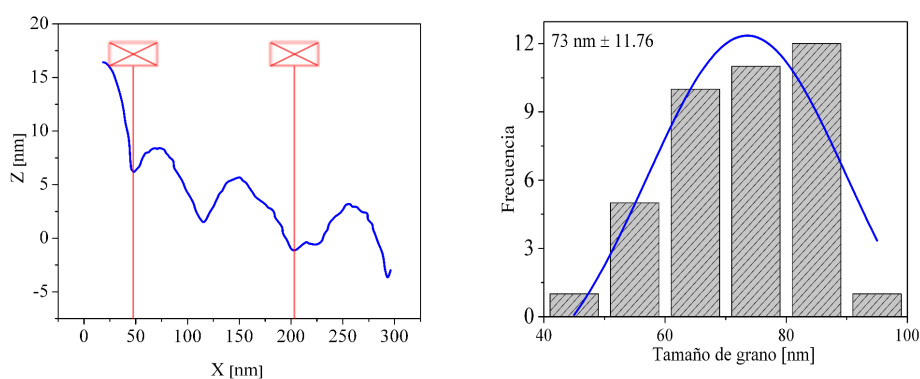
Esta técnica de microscopía denominada Microscopía de Fuerza Atómica o como sus siglas en inglés AFM (Atomic Force Microscopy), es usada por su alta resolución, ya que alcanza fracciones de nanómetro en condiciones ambientales normales. El principio de operación consiste en la medición por métodos ópticos de la deflexión de una punta o cantilever que esta ubicado a pocos Å de la superficie. Las fuerzas interatómicas sobre la superficie y la punta del cantilever causa la deflexión de esta y por ende un cambio de posición del haz del laser que incide sobre el cantilever. Por consiguiente la deflexión del cantilever depende fuertemente de la separación de la superficie y los átomos de la punta, entonces esta propiedad puede ser usada para realizar mapas topográficos de superficie con resolución atómica en tres dimensiones. En este trabajo se realizaron mediciones de AFM en el modo de “tapping” en un sistema marca NANOTEC para las muestras de TCO que fueron depositadas sobre los sustratos de vidrio (borofloat). La punta del cantilever utilizado es de Nitruro de Silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) con un diametro de 20 nm. En la Figura 3.14 y 3.15 se observa la imagen de AFM de una muestra de  $\text{SnO}_2$  depositada sobre vidrio, la cual fué obtenida a través de la técnica de spray pirólisis





**Figura 3.14:** Imágenes de AFM para una muestra de SnO<sub>2</sub> depositada sobre vidrio a través de la técnica de spray pirólisis.

para una temperatura de 380°C y con un tiempo de 5 minutos de deposición, también se observa el perfil que se obtiene a través del software WSXM4 de Nanotec. Por medio

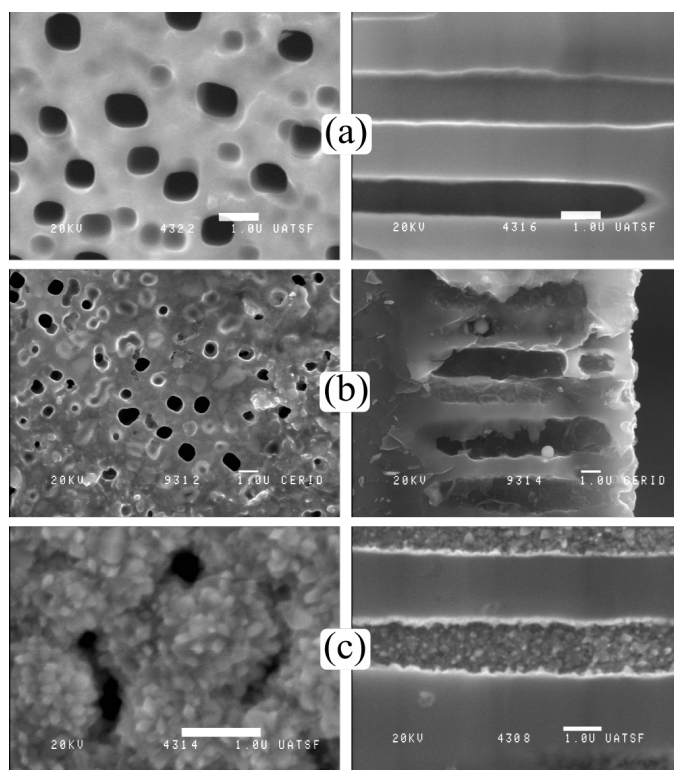


**Figura 3.15:** En esta Figura se presenta un perfil de la superficie y el histograma con los resultados del tamaño promedio de grano.

de esta técnica de caracterización superficial, se obtuvo la dependencia del tamaño de grano, y rugosidad de superficie de diferentes muestras para distintos tiempos de deposición. Los resultados se discuten con mayor amplitud en capítulos posteriores.

#### 3.5.1.3 Microscopía SEM

Tradicionalmente, los primeros instrumentos que permitían caracterizar un material a nivel microscópico fueron los microscopios ópticos. Pero debido a que si en el curso de la investigación, es necesario analizar detalles que están fuera del alcance de la resolución del MO, es necesario la utilización de técnicas que tienen mayor poder en ese sentido. La



**Figura 3.16:** Imágenes de SEM para los sustratos de SP (a) sin  $\text{SnO}_2$  y con  $\text{SnO}_2$  depositado por (b) baño químico y (c) por spray pirólisis, la barra blanca corresponde a  $1 \mu\text{m}$  para todas.

microscopía SEM (Scanning Electronic Microscopy) provee detalles de magnificación sobre la superficie del material en el orden de unos pocos nanómetros. Estos equipos poseen la ventaja de trabajar con lentes que pueden corregirse, y no requieren de luz. Por ende carecen del problema de difracción y aberraciones inherentes a los sistemas ópticos comunes. En su lugar, utilizan electroimanes y haces de electrones, respectivamente. A través de esta técnica, se logró obtener información con más detalle de las estructuras de SP, SP/ $\text{SnO}_2$ , SP/ $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  en película delgada. Este arrojó resultados interesantes con respecto a la penetración del TCO ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) al interior de la matriz porosa de silicio. A su vez se verificó tanto para las muestras realizadas por baño químico, como para las depositadas por spray pirólisis. En la Figura 3.16 se observan diferentes imágenes SEM de muestras, que corresponden a heterojunturas obtenidas por las técnicas de deposición, descritas en secciones anteriores. Se muestra la superficie y perfil de un sustrato de SP sin cubrimiento de TCO, la Figura 3.16 (b) presenta el cubrimiento de la superficie y algunas zonas del perfil poroso de la heterojuntura de SP/ $\text{SnO}_2$  obtenida por baño químico. Finalmente la imagen (c) es un buen ejemplo

del gran cubrimiento que se logra sobre la superficie y perfil de la heterojuntura de SP/SnO<sub>2</sub> que se fabricó por la técnica de spray pirólisis. Como se observó en la sección de MO, esta técnica no permite obtener detalles acerca de la naturaleza del depósito, en cuanto a morfología y cubrimiento de la superficie. Al utilizar la técnica de SEM, las dudas se esclarecen ya que se confirma con certeza la inserción del material (TCO) al interior de la estructura porosa. Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio electrónico JEOL JSM-35C.

#### 3.5.2 Difracción de rayos X

Con el objetivo de caracterizar estructuralmente las capas de TCO depositadas sobre vidrio y SP, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Su utilidad radica en que la longitud de onda de esta radiación electromagnética es del mismo orden que la distancia que separan los átomos en la estructura cristalina del sólido. Para depósitos de SnO<sub>2</sub> y ZnO, normalmente la fuente de rayos X que se utiliza es proveniente de un blanco de Cu que es bombardeado por electrones. Esta posee una longitud de onda de  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  y es la que corresponde a la transición electrónica  $K_{\alpha}$ .

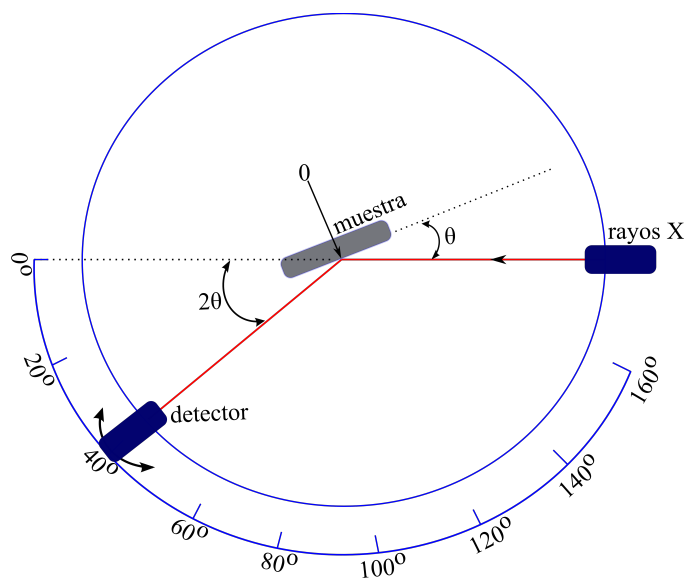


Figura 3.17: Esquema de la geometría Bragg-Brentano, utilizada en el difractómetro de rayos X.

Para el desarrollo de gran parte de este trabajo, las mediciones se realizaron en la configuración denominada Bragg-Brentano o  $(\theta-2\theta)$ , que consiste en irradiar la muestra con un ángulo de incidencia de  $\theta$  y detectar los rayos dispersados en un ángulo  $2\theta$ .

El ángulo  $\theta$  se varía en el rango deseado y el ángulo de detección  $2\theta$  varía también en consecuencia, como se observa en la Figura 3.17. Esta es la configuración típica utilizada para identificar fases cristalinas sobre los depósitos. Otra configuración es aquella en la que se hace variar solo uno de los ángulos, manteniendo el otro fijo, esta se utilizó para mediciones de mosaicidad en las películas de SnO<sub>2</sub> y ZnO, como se describe mas adelante.

La red de un sólido, formada por planos paralelos separados una distancia  $d$ , refleja las ondas incidentes de forma especular. Cuando un frente de ondas incide sobre el cristal, cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación, por lo que los haces difractados aparecen cuando las reflexiones de los planos atómicos interfieren constructivamente. La distancia entre planos  $d$  de una misma familia de planos, en el caso de una estructura tetragonal como el SnO<sub>2</sub>, esta dada por [116]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

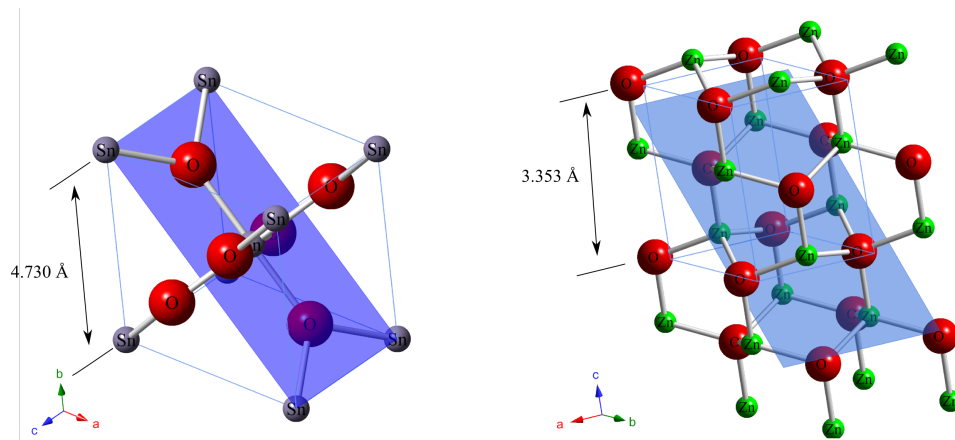
teniendo en cuenta  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  y sabiendo que  $a = b$ .

Y si en lugar de esta estructura tetragonal se tuviese una estructura hexagonal como la del ZnO, se presenta la siguiente ecuación

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{3}{4} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

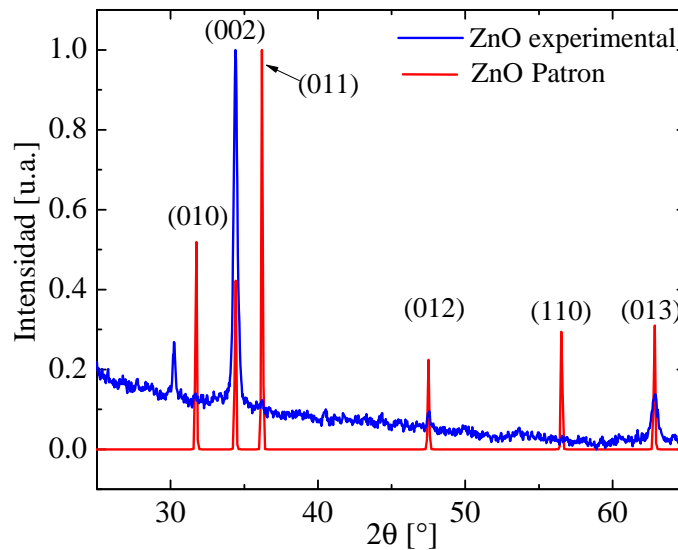
En esta se tiene que  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ , y de la misma manera que para el SnO<sub>2</sub>,  $a = b$ . En ambos casos  $a$  es la constante de red del material. Si se tiene por ejemplo el parámetro de red  $a$  del SnO<sub>2</sub> y ZnO 4.73 Å y 3.35 Å respectivamente, entonces la distancia entre planos de la familia  $\{110\}$  es  $d_{110} = 3.33$  Å para el SnO<sub>2</sub> y la familia  $\{011\}$   $d_{011} = 2.53$  Å para el ZnO. Cabe mencionar que estas familias de planos son las más intensas en el difractograma de polvo de cada uno de los dos compuestos. Estas familias de planos se pueden ver mejor en la Figura 3.18. La familia de planos que interacciona con el haz incidente, forma un ángulo  $\theta$  (Ver Figura 3.17), a su vez estos son reflejados en dos planos adyacentes, la diferencia del camino recorrido es  $2d \sin \theta$ . Por consiguiente la interferencia es constructiva cuando la diferencia de camino de la radiación reflejada por los planos sucesivos es un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ . Por lo tanto, la condición para que haya interferencia constructiva de la radiación incidente es:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3)$$



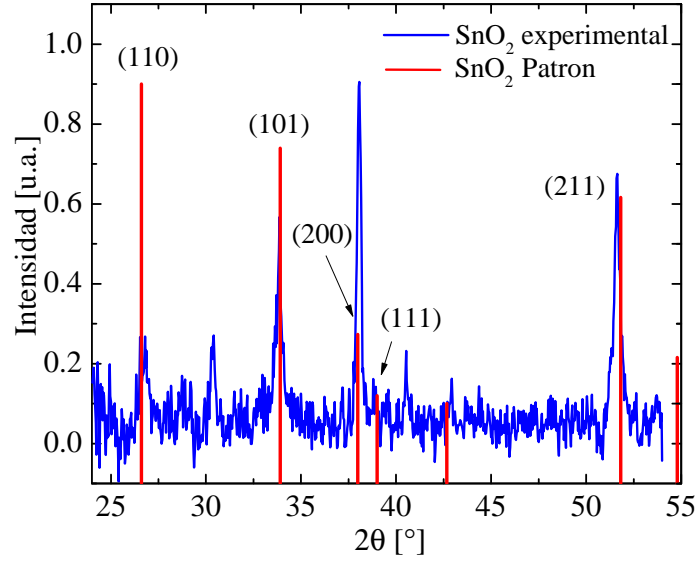
**Figura 3.18:** Estructuras cristalinas de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  cuya constante de red es 4.73 Å y 3.35 Å, el área resaltada corresponde a los planos (1 1 0) y (0 0 1) respectivamente.

A esta ecuación se le conoce como la ley de Bragg. De esta manera, cada estructura cristalina tendrá su espectro de picos de difracción característico en función del ángulo  $2\theta$ .



**Figura 3.19:** Difractograma de polvo cristalino (“patron”) del  $\text{ZnO}$  con los picos característicos en el intervalo de  $25^\circ < 2\theta > 60^\circ$  en rojo. Y en azul se presentan los picos de difracción de una muestra de  $\text{ZnO}$  depositada por spray pirólisis sobre vidrio.

El difractograma de SnO<sub>2</sub> y ZnO policristalino, es decir aquel en el cual todas las orientaciones cristalinas se encuentran con igual probabilidad, se muestra en la Figura 3.19 y 3.20 para ambos compuestos. Con el fin de comparar con los difractogramas obtenidos en este trabajo, se contrastan los dos resultados sobre los difractogramas del policristal. Al comparar las intensidades relativas de los picos de difracción tabulado



**Figura 3.20:** Difractograma de polvo cristalino (“patron”) del SnO<sub>2</sub> con los picos característicos en el intervalo de  $25^\circ < 2\theta < 55^\circ$  en rojo. Y en azul se presenta el difractograma obtenido de una muestra de SnO<sub>2</sub> depositada por spray pirólisis sobre vidrio.

de polvo con los difractogramas medidos en las muestras sintetizadas, se puede determinar ciertas propiedades del material, como son la presencia de dominios o granos cristalinos, orientaciones preferenciales de cristalización y la desorientación de los dominios o mosaicidad cristalina. El ancho de los picos a la mitad de la altura máxima, o full width at half maximum (FWHM), se utiliza para la determinación del tamaño de grano, utilizando el formalismo de Scherrer. El grado de orientación preferencial de los cristales puede calcularse a partir de la siguiente ecuación [117].

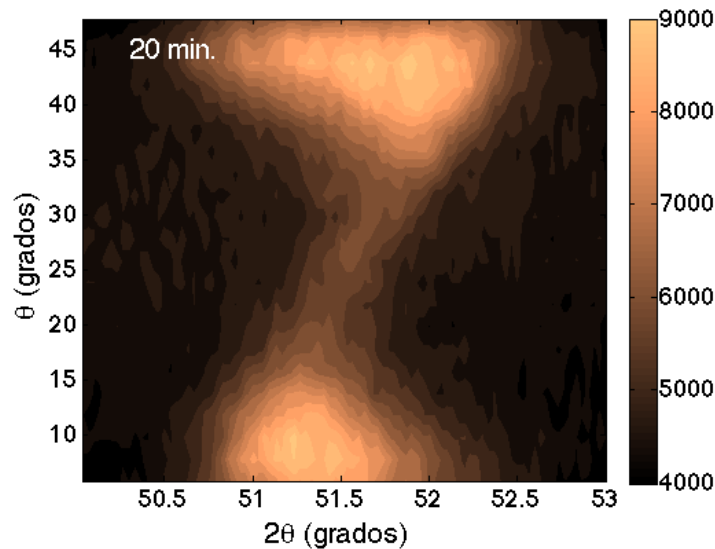
$$\alpha_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^p}}{\sum_{hkl} \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^p}} \quad (3.4)$$

donde  $I_{hkl}$  es la intensidad del pico (hkl) y el exponente  $p$  corresponde a la intensidad

del difractograma de polvo. La técnica de DRX se utilizó para la parte de caracterización de los TCO, con el fin de evaluar la cristalinidad, tamaños de grano y orientación preferencial, como puede verse en los capítulos siguientes.

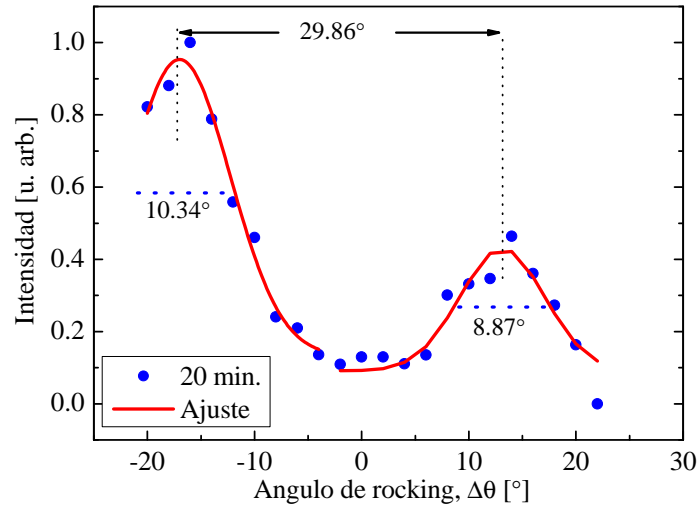
### 3.5.2.1 Mosaicidad

Por medio de la técnica de DRX, se puede conocer el orden de los dominios cristalinos en las películas fabricadas. La mosaicidad es una propiedad que cuantifica cual es el grado de desorientación entre los planos cristalinos que pertenecen a diferentes dominios cristalinos. La medición de esta se realizó con el mismo esquema experimental de la Figura 3.17 [116, 118] aunque la variación del ángulo de  $\theta$  en este caso no depende de la variación del ángulo  $2\theta$ . En primer lugar se toma un difractograma en la configuración  $\theta-2\theta$  y se determina la posición exacta de uno de los picos de difracción, que sea de interés para el análisis. Eligiendo por ejemplo para el  $\text{SnO}_2$  el pico (2 1 1), se tendrá  $2\theta_0 = 52.25^\circ$  y  $\theta_0 = 26.12^\circ$ .



**Figura 3.21:** Mapas de contorno de los espectros de DRX para la dirección [2 1 1] de una muestra de  $\text{SnO}_2$  obtenida por spray pirólisis, este se realizó con  $2\theta_0 = 52.25^\circ$  y  $\theta_0 = 26.12^\circ$ .

Posteriormente se toman sucesivos espectros variando el ángulo de incidencia en una cantidad  $\Delta\theta = \theta - \theta_0$  y barriendo con el detector en el mismo intervalo en  $2\theta$  para cada  $\Delta\theta$ . Los espectros obtenidos para una de las películas de  $\text{SnO}_2$  estudiadas en este trabajo se grafican a continuación en un mapa de contornos centrado en la posición



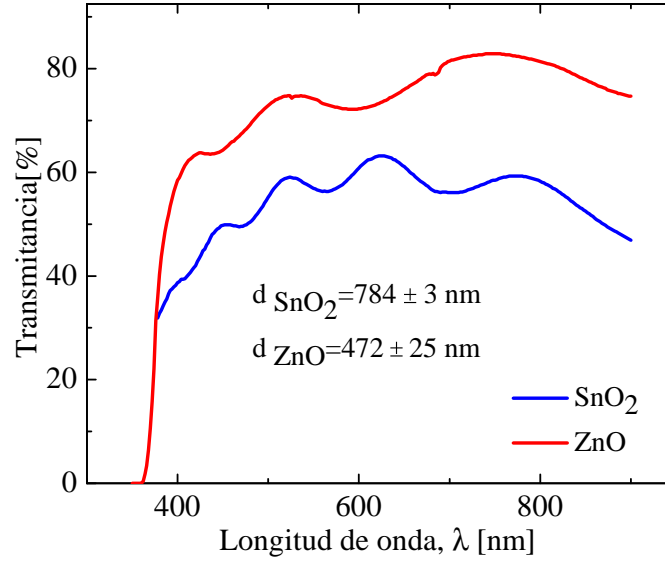
**Figura 3.22:** Gráfico de las integrales en  $2\theta$  de los espectros de la Figura 3.21 como función de  $\Delta\theta$ , para calcular la mosaicidad del material a partir del FWHM. Todos los espectros fueron ajustados con gaussianas con un intervalo de confianza del 95 %.

$(2\theta_0, \theta_0)$ , obteniendo así la Figura 3.21. Para comparar, en el caso de un monocristal (c-Si) el mapa de contorno resultante de algún pico de difracción, siempre y cuando se desprecie el ancho instrumental, sería una delta de Dirac en 2D centrada en  $(2\theta_0, \theta_0)$ . La mosaicidad está directamente relacionada con el FWHM de la distribución de valores de la integral de  $2\theta$  de cada espectro como función de  $\Delta\theta$ . Esto se observa en la Figura 3.22, en donde la curva lleva por nombre curva de basculamiento (Rocking curves), la cual arroja el grado de textura y la distribución angular de los planos de una familia. El equipo en el que se llevaron a cabo las mediciones de DRX es un difractómetro Shimadzu XD-D1, operando con la línea  $K_\alpha$  del Cu, que permite medir en la configuración Bragg-Brentano de la Figura 3.17 o variando sólo el ángulo  $2\theta$  mientras se mantiene el ángulo de incidencia  $\theta$ . El voltaje y la corriente aplicados para el bombardeo electrónico del blanco de Cu fueron de 30 KV y 40 mA, respectivamente.

### 3.5.3 Espectroscopia óptica

Las técnicas espectroscópicas de transmitancia y reflectancia permiten estudiar diversas características ópticas. Una característica importante es la determinación del espesor físico de la capa depositada. En este trabajo se utilizó la transmitancia en el rango





**Figura 3.23:** Espectros de transmitancia óptica de dos capas de TCO estudiadas en capítulos posteriores. La película con menor espesor (línea roja) presenta menos oscilaciones que la de mayor espesor (línea azul). Se pueden apreciar la diferencia entre los valores calculados para el espesor.

visible del espectro electromagnético para determinar el espesor óptico de las muestras de SnO<sub>2</sub> y ZnO depositadas sobre vidrio. A través del formalismo de Swanepoel [119], se calcularon los espesores teniendo en cuenta un índice de refracción constante para el SnO<sub>2</sub> de  $n \sim 2$  [120], y para el ZnO también osciló al rededor de 2.1 [121]. Este método es uno de los más aplicados para la determinación rápida del espesor de las películas de TCO. Estas mediciones de transmitancia se realizaron solo de manera complementaria para la caracterización óptica de las películas de TCO. En la Figura 3.23 se pueden observar el espectros de transmitancia de las muestras de SnO<sub>2</sub> y ZnO, típicos en este tipo de materiales, y depositados durante este trabajo de investigación. Las oscilaciones se deben a las interferencias constructivas y destructivas que se dan en la interfase entre el vidrio y la película. Para el cálculo del espesor se utiliza la ecuación que se muestra a continuación.

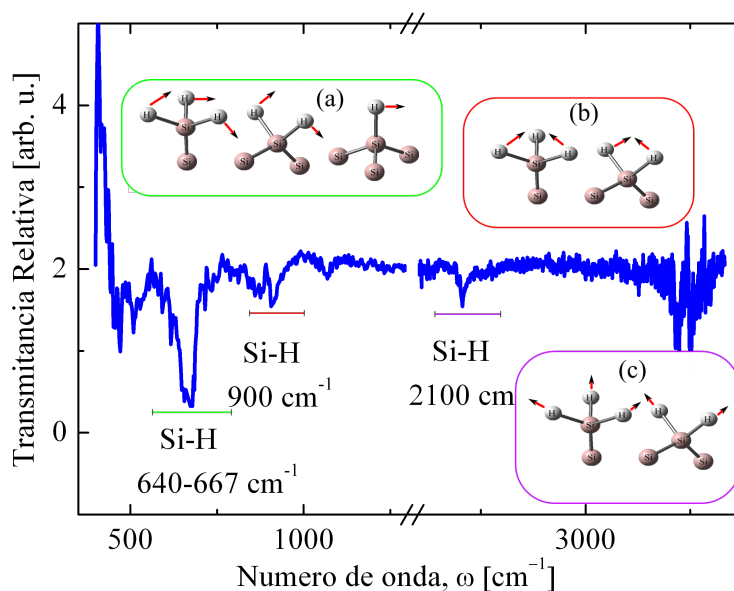
$$nd = \frac{k\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (3.5)$$

Donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  representan las longitudes de onda correspondiente a 2 máximos o 2 mínimos del espectro de transmitancia y  $k$  es el numero de máximos o mínimos en el

intervalo de longitudes de onda ( $\lambda_1, \lambda_2$ ).

### 3.5.3.1 Transmitancia en el Infrarrojo

A través del análisis de la transmitancia en películas porosas de Si en el intervalo del infrarrojo (IR,  $\lambda > 25 \mu\text{m}$  o  $h\nu < 0.05 \text{ eV}$ ) se identificaron los modos vibracionales de los enlaces Si-H<sub>n</sub>, Si-O y Si-Si. Esto se realizó previo al tratamiento con HTBA (Hidróxido de tetrabutil amonio) y posterior a este, con el fin de confirmar la modificación de la superficie del SP, ya sea con terminaciones HO<sup>-</sup> o puentes de O, que son formados durante la funcionalización con HTBA (Este proceso se detalla de mejor manera en el capítulo concerniente al baño químico). Ya que estos modos son típicos en este rango de energías, la transmitancia se puede relacionar con la cantidad de enlaces que son excitados y con la forma en la que el Si se encuentra asociado a otros ligandos. El SP normalmente posee terminaciones de hidrógeno, que pueden ser mono-hidruro Si-H, di-hidruro Si-H<sub>2</sub> y tri-hidruro Si-H<sub>3</sub>. Estos modos se encuentran distribuidos en 3 zonas en el rango infrarrojo, denominados vaivén o wagging ( $640 \text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento o stretching ( $2000\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ ) y flexión o bending ( $850\text{-}890 \text{ cm}^{-1}$ ). Estos modos se observan en la Figura 3.24, que corresponden a una muestra de SP obtenida según las condiciones experimentales detallada en la sección de Silicio poroso. Estas mediciones

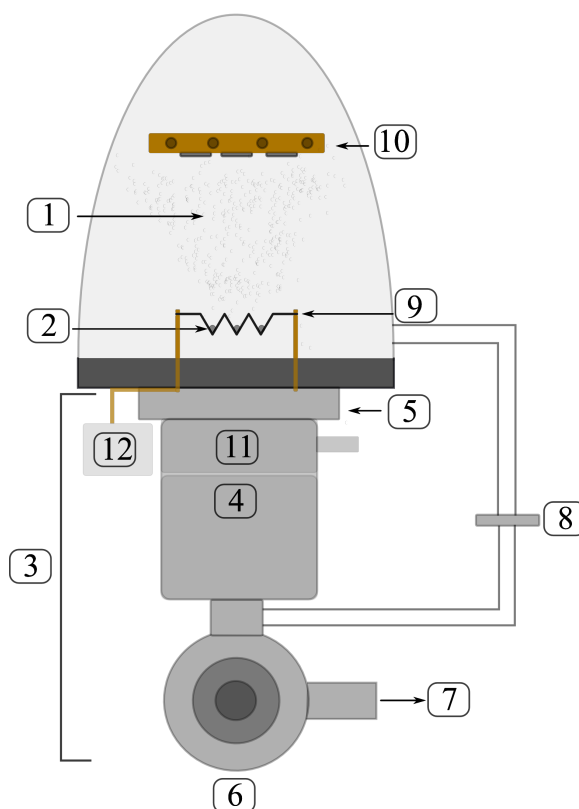


**Figura 3.24:** Espectro de transmitancia IR de una muestra de SP, acompañado de los diferentes modos de vibración de los enlaces Si-H<sub>n</sub> que contribuyen a la absorción para diferentes números de onda. (a) modos vaivén, (b) modos de estiramiento y (c) modos de flexión.

fueron realizadas en un espectrómetro NIKOLET 8700 FTIR en el rango de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , optimizando la medición a través de 100 promedios por cada espectro.

### 3.6 Caracterización electrónica

Una vez caracterizada la estructura cristalina y morfología de los depósitos sobre vidrio y SP, se procedió a caracterizar el comportamiento electrónico de las capas, tanto de las capas simples de TCO como de las heterojunturas formadas sobre los sustratos de SP. Esto permite relacionar propiedades tales como la movilidad y densidad de portadores con propiedades estructurales como fases cristalinas y desorientación cristalina. Además permiten obtener aproximaciones del comportamiento de las interfases en las heterojunturas y así poder proponer mecanismos de conducción. Todo esto con el fin de utilizar las propiedades en aplicaciones como dispositivos de sensado.

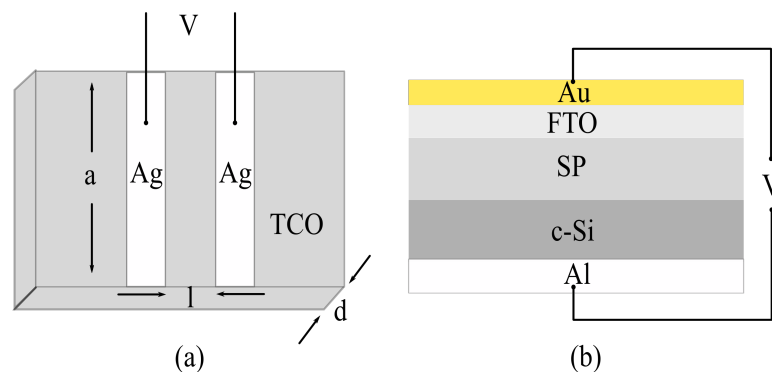


**Figura 3.25:** Esquema experimental del sistema de evaporación de Al y Ag. Los números en el gráfico indican: (1) vapor de Aluminio, (2) Al sobre fuente de Tungsteno, (3) sistema de vacío, (4) bomba difusora, (5) válvula mariposa, (6) bomba mecánica, (7) escape de gases, (8) válvula para el bombeo con bomba mecánica, (9) pasantes eléctricos de Cu, (10) Calefactor y sustrato sobre el cual se deposita el aluminio, (11) Trampa de aire líquido, (12) Fuente de alimentación.

Para realizar las mediciones eléctricas se realizaron contactos eléctricos óhmicos, para las películas delgadas de TCO y contactos traseros óhmicos para las heterojunturas de SP/TCO. Estos depósitos se realizaron evaporando Al y Ag con la ayuda de un sistema de vacío que se esquematiza en la Figura 3.25.

En algunos casos se necesita calentar el sustrato para obtener un contacto óhmico de aluminio, por ello el sistema de deposición está provisto de un sistema de calefacción (10) en la Figura 3.25. El bombeo para alcanzar el vacío previo se realiza a través de un sistema constituido por una bomba difusora, complementada por una bomba mecánica (rotativa).

Para proceder con el evaporado de aluminio, se procede a calentar un filamento de tungsteno de 1 mm de diámetro sobre el que se cuelgan segmentos de alambre de Al ( $\theta = 1\text{mm}$ ) ((2) en Figura 3.25). La circulación de una corriente elevada (20 A) a través del filamento, produce la fusión de los segmentos de Al y posterior evaporación de estos, permitiendo la dispersión de material conductor en todas las direcciones (preferentemente de forma radial (1)). Previo a la evaporación del aluminio, el volumen de la campana es bombeado con el sistema de vacío (3) mediante la bomba difusora (4) a través de una válvula mariposa (5). Una vez que la bomba difusora ha alcanzado el régimen, y luego de algunos minutos de bombeado, se adiciona aire liquido a la trampa de la difusora para tratar de condensar los gases residuales y así poder alcanzar el vacío necesario para evitar la oxidación del aluminio evaporado (menor a  $10^5$  Torr). Normalmente la distancia entre el alambre de tungsteno y la superficie de las muestras es de 10 cm. Para obtener una temperatura de  $360^\circ\text{C}$  sobre las muestras se hace pasar por el calefactor una corriente controlada (10), de esta forma se obtiene un contacto óhmico sobre la parte trasera de los sustratos de SP.



**Figura 3.26:** Geometría utilizada para los contactos de Al y Ag que fueron depositados por medio del evaporador descrito anteriormente. Esta Figura muestra la configuración (a) coplanar y (b) sandwich.

La razón para este comportamiento tiene que ver con la formación de un eutéctico a esa temperatura entre el aluminio y el silicio. Finalmente la muestra se cubre con una máscara que define la geometría del contacto. Para la evaporación de Ag, se sigue la misma metodología, solo que en lugar de tungsteno se utiliza una navicilla de molibdeno. Estos depósitos se realizaron para dos tipos de configuraciones, una tipo coplanar que se realiza para las mediciones de Hall sobre las películas de TCO sobre vidrio (a) y la otra es la denominada tipo sandwich, que en general se utilizó para la caracterización de las heterojunturas de SP/TCO (b). Estas dos configuraciones se muestran en la Figura 3.26.

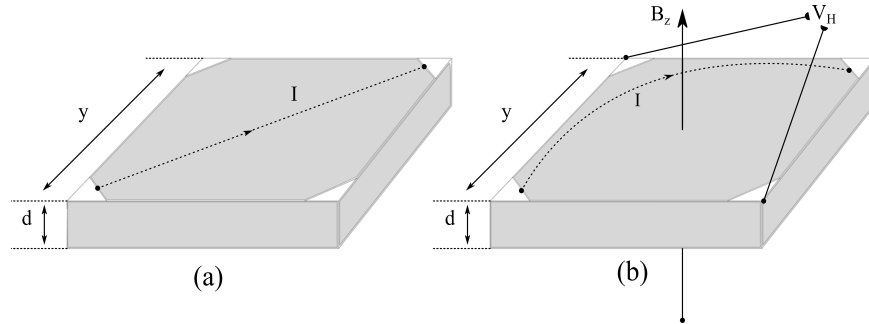
Para la Figura (a) la conductividad  $\sigma$  y la corriente  $I$  están relacionadas a través de la geometría de los contactos y del voltaje aplicado de la siguiente manera

$$\sigma = I \frac{l}{adV} \quad (3.6)$$

donde los contactos de Al coplanares y óhmicos de ancho  $a$  están separados una distancia  $l$ , depositados sobre la película de TCO de espesor  $d$ .

### 3.6.1 Efecto Hall

Este efecto se ha usado frecuentemente desde su descubrimiento para caracterizar el comportamiento electrónico de los semiconductores. En particular permite determinar la concentración de portadores, la movilidad y la resistividad de las películas semiconductoras. Todas estas propiedades proveen importante información acerca del comportamiento eléctrico del material y por ende se puede definir o encasillar según su comportamiento. Las mediciones de efecto Hall sobre semiconductores, son empleadas



**Figura 3.27:** Esquema experimental para el efecto Hall. (a) muestra una corriente que fluye normalmente entre los vértices; (b) Al aplicar un campo magnético de intensidad  $B_z$ , perpendicular al espesor  $d$ , se desvía el recorrido de los portadores y se genera una diferencia de potencial,  $V_{H_z}$ , entre los contactos restantes directamente opuestos, este desvío es ocasionado por la fuerza de Lorentz  $\vec{F} = \vec{v} \times \vec{B}$ .

para determinar la densidad de dopantes y el signo de los portadores mayoritarios. En la Figura 3.27 se muestra la distribución de contactos para la medición, en donde el campo magnético ( $\vec{B}$ ) es aplicado a lo largo de la dirección  $z$  perpendicular a la dirección de flujo de corriente que fluye longitudinalmente en el material ( $I$ ). Cuando esto ocurre, se observa una diferencia de potencial en el sentido perpendicular al flujo de la corriente. El valor de la diferencia de potencial esta dado por:

$$V_H = R_H \frac{IB}{d}, \quad (3.7)$$

en donde  $d$  es el espesor de la película y  $R_H$  se denomina coeficiente Hall que, en el caso más general, se expresa con la siguiente relación.

$$R_H = \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_h^2}{e(\mu_e + p\mu_h)^2}, \quad (3.8)$$

Esta tiene en cuenta el transporte eléctrico debido a los electrones y huecos. Los coeficientes  $\mu_e$  y  $\mu_h$  son las movilidades, y  $n, p$  son las concentraciones de los portadores electrones y huecos, respectivamente.

Si el transporte eléctrico se debe a un solo tipo de portador basta igualar  $p$  o  $n$  a 0 en la ecuación 3.8. Por consiguiente, al medir el voltaje  $V_H$  se puede determinar la concentración de portadores mediante la combinación de 3.7 y 3.8.

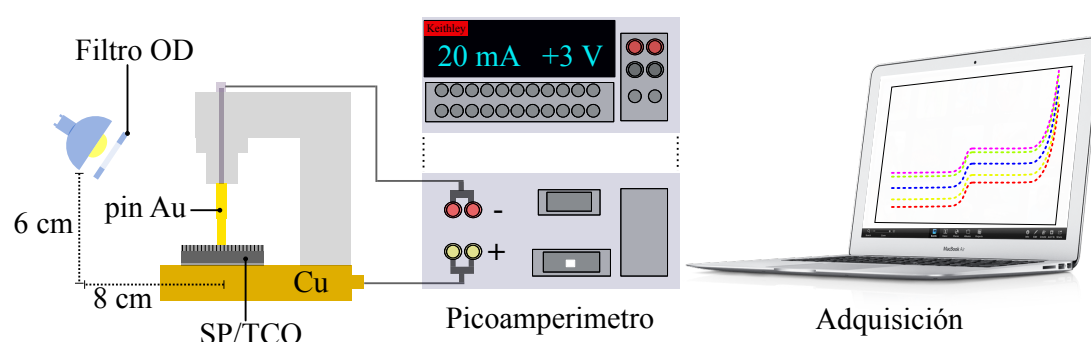
Con respecto a las movilidades  $\mu_e$  o  $\mu_h$ , estas pueden ser calculadas si se tiene en cuenta que la resistencia,  $R$  de la muestra y está relacionada con la resistividad  $\rho$ , a través de la relación  $R = \rho l/A$ , donde  $A = ad$  según la Figura 3.26 y además  $\sigma = 1/\rho = e\mu p$  ó  $-e\mu n$ . Con esto y según la ecuación 3.6 y 3.8 la movilidad resulta según la siguiente expresión:

$$\mu = \frac{R_H Il}{adV}, \quad (3.9)$$

que es el cociente entre  $R_H$  y  $\rho$ . Este método denominado Efecto Hall se utilizó en este trabajo para determinar la resistividad, tipo de dopante, movilidad y concentración de portadores en las películas de TCO depositadas sobre vidrio por la técnica de spray pirólisis. Para la medición se utilizó un electroimán que genera un campo máximo de 509 mT ( $\approx 5000$  G) alimentado con una fuente de corriente continua operando a 15 A. Para la inyección de corriente sobre la muestra se utilizó una fuente de corriente de precisión Keithley 6220, cuyo rango de operación se encuentra entre  $10^{-13}$  y  $10^{-1}$  A, y los voltajes transversales se obtuvieron con un multímetro Keithley.

### 3.6.2 Curvas J–V a temperatura ambiente

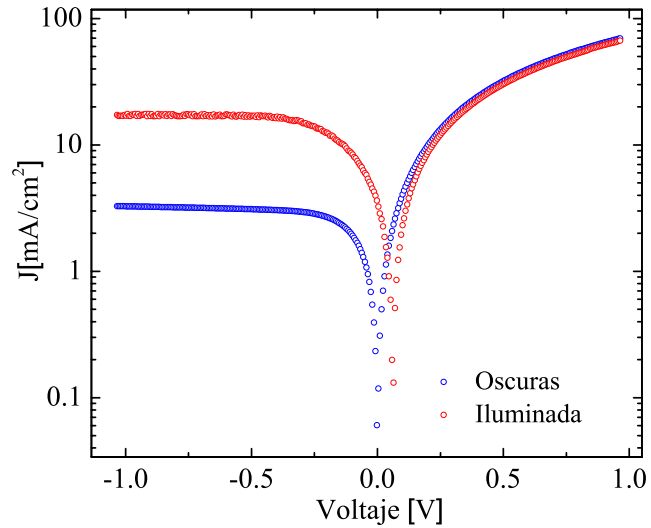
Las heteroestructuras fabricadas con SP se caracterizaron a través de la adquisición de la corriente en función del voltaje. Para esta determinación se utilizó la configuración sandwich, tal como se muestra en la Figura 3.26. Como se detectó que bajo iluminación alguna de las estructuras generaban portadores por efecto de la luz (Los dispositivos fueron iluminados con una lámpara dicróica de  $110\text{ mW}/\text{cm}^2$ ), se procedió a medir todas ellas en condiciones de oscuridad y de iluminación.



**Figura 3.28:** Esquema experimental para la adquisición de la corriente en función del voltaje. En esta se presenta un pin de oro que es apoyado sobre el dispositivo a caracterizar. Por lo general los dispositivos fueron caracterizados con voltajes entre  $\pm 6\text{ V}$ .

En la Figura 3.28 se muestra la configuración utilizada para la medición de estas curvas, en donde se presenta el porta muestra que posee un pin recubierto de oro para realizar el contacto frontal sobre el TCO y el contacto trasero (evaporado de Al) se apoya sobre el bloque de cobre. Para algunos dispositivos la iluminación fue atenuada con filtros de densidad óptica que permitieron observar la dependencia de la corriente fotogenerada en función de la intensidad de luz.

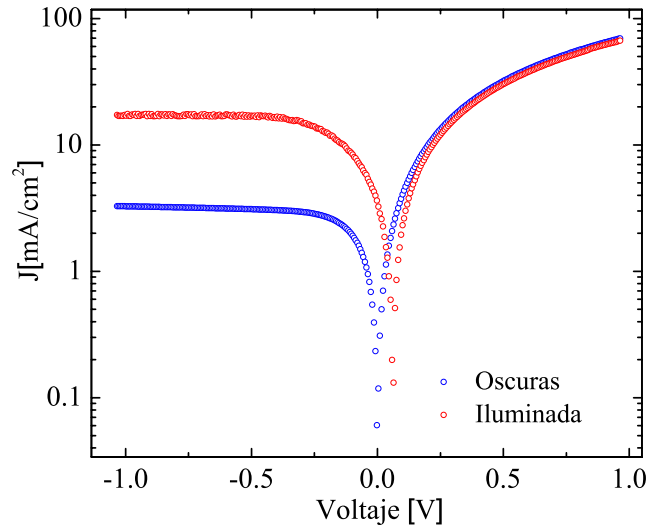
En la Figura 3.29 se muestran los resultados de una medición de corriente en función del voltaje para un dispositivo de  $\text{c-Si}/\text{SP}/\text{SnO}_2$  fabricado por medio del anodizado de una oblea de  $\text{c-Si}$  y posteriormente fue depositado  $\text{SnO}_2$  por spray pirólisis. Cabe destacar que los datos que se muestran en el eje Y del gráfico, son el resultado del valor absoluto de la corriente. Esto aplica para todas las curvas J–V que se muestran en un gráfico semilogarítmico. Esta curva se obtuvo aplicando un voltaje en el rango de  $\pm 1\text{ V}$  para condiciones de oscuridad total y cuando es iluminada con una lámpara incandescente de  $110\text{ mW}/\text{cm}^2$ .



**Figura 3.29:** Características J-V de una heterojuntura de Al/c-Si/SP/SnO<sub>2</sub>:F. Curva azul, muestra a oscuras y curva roja muestra iluminada con una intensidad de  $110 \text{ mW/cm}^2$ . Estas mediciones fueron realizadas con el sistema que se esquematiza en la Figura 3.28.

El equipo utilizado para la adquisición de la corriente es un pico-amperímetro Keithley 6487, integrado con una fuente de voltaje. Los resultados de esta caracterización son discutidos en los capítulos posteriores.





**Figura 3.29:** Características J–V de una heterojuntura de Al/c–Si/SP/SnO<sub>2</sub>:F. Curva azul, muestra a oscuras y curva roja muestra iluminada con una intensidad de  $110 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Estas mediciones fueron realizadas con el sistema que se esquematiza en la Figura 3.28.

El equipo utilizado para la adquisición de la corriente es un pico-amperímetro Keithley 6487, integrado con una fuente de voltaje. Los resultados de esta caracterización son discutidos en los capítulos posteriores.

## Capítulo 4

# Películas delgadas de $\text{SnO}_2$ por spray pirólisis

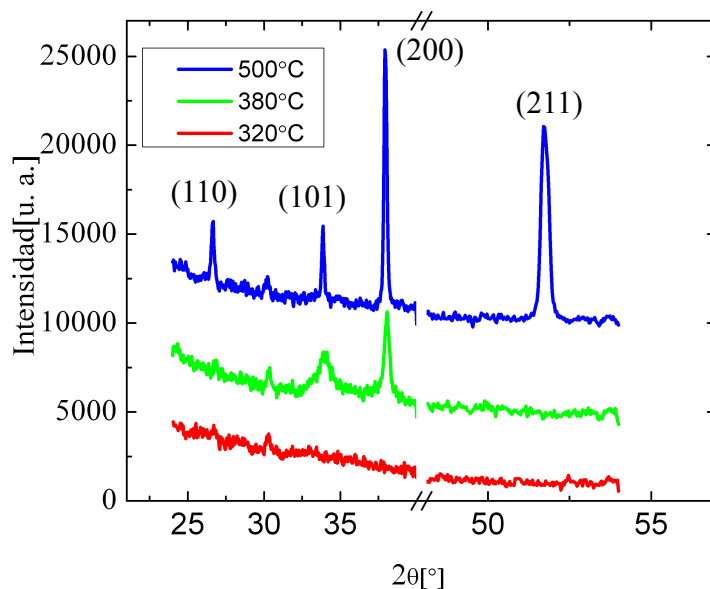
En este capítulo se presenta el estudio estructural y eléctrico realizado sobre películas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  depositadas sobre vidrio por medio de la técnica de spray pirólisis, la cual fué descrita en la sección 3.2. Como se observó en esa sección, las soluciones de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  fueron sintetizadas a través de la vía húmeda, partiendo de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /etanol y  $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ , utilizando este último como dopante. Se detectaron diferentes comportamientos estructurales dependiendo del tiempo y la temperatura de deposición. El tamaño de los cristales fué estudiado a través de mediciones de rayos X, haciendo además un análisis de mosaicidad de las películas. Estos resultados son contrastados y correlacionados con los obtenidos para las propiedades eléctricas, como la densidad de portadores superficial y la movilidad. Particularmente nos concentramos en el efecto del espesor sobre las propiedades estructurales, y se encontró que al aumentar el tiempo de deposición la estructura cristalina se deteriora.

### 4.1 Efecto de la temperatura

Otros autores han mencionado que la temperatura es un factor importante para los procesos de spray pirólisis. Inclusive en la sección 3.2 se describieron los procesos implicados en el desarrollo de un depósito de  $\text{SnO}_2$  por spray. Teniendo en cuenta esto, se analiza la Figura 4.1 en donde podemos apreciar tres difractogramas de rayos X, para películas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  que fueron depositadas con diferentes temperaturas, durante 20 minutos de deposición. Aunque son policristalinas, hay preferencia direccional para las muestras de  $380^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ , las cuales están orientadas en la dirección  $[2\ 0\ 0]$ . Como

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

se aprecia en la Figura 4.1 cuando la temperatura es muy inferior, del orden de 300°C (curva roja) el material es prácticamente amorfo. Dicho estado se presenta ya que la energía térmica que actúa sobre la gota (microgotas spray) no es lo suficiente (ver Figura 3.9 de la sección 3.2) para evaporar el solvente justo antes de llegar al sustrato y por ende la reacción heterogénea no se presenta. Por consiguiente, la película no posee la fase cristalina deseada. Por otro lado las películas que fueron depositadas a 500°C, poseen tamaños de cristalito de 50 nm y son el doble en tamaño de los obtenidos para la temperatura de 380°C, que son del orden de 24 nm. Estos tamaños son obtenidos a través del formalismo de Scherrer. Aunque la temperatura de 500°C provee películas



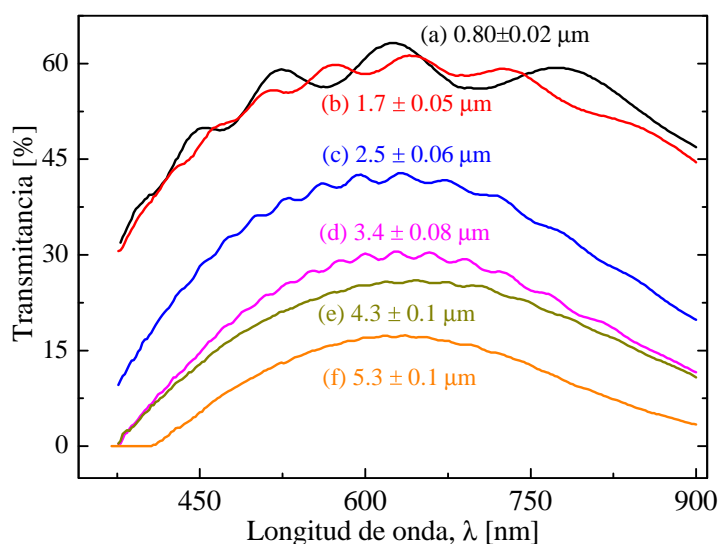
**Figura 4.1:** Difractogramas de rayos X de películas de SnO<sub>2</sub>:F depositadas sobre vidrio para 3 temperaturas diferentes (roja) 300°C, (verde) 380°C y (azul) 500°C .

altamente cristalinas, estas son poco transparentes y dispersan mucho la luz. Debido a esto y a que la temperatura de operación es muy alta para las condiciones experimentales que poseemos en el laboratorio (con respecto al equipamiento) se sugirió seguir trabajando con la temperatura de 380°C ya que a través de esta se obtienen películas transparentes y además con altos grados de cristalinidad.

## 4.2 Efecto del espesor

Una vez encontrada la temperatura ideal de deposición del SnO<sub>2</sub>:F. Se realizó una optimización del tiempo de deposición para la temperatura de 380°C. Ya que esta temperatura es óptima para trabajar con los equipos que se disponen en el laboratorio. Además la fase de SnO<sub>2</sub> esta presente para todos los espesores obtenidos.

Inicialmente se caracterizaron estas capas en función del espesor, a través de transmitancia y reflectancia óptica. Estos espectros se muestran en las Figuras 4.2 y 4.3 en el rango de 350-900 nm para diferentes tiempos de deposición. Se puede apreciar en el espectro de transmitancia (Figura 4.2) una disminución en esta a medida que el tiempo de deposición de las películas aumenta. Para los tiempos de 5 y 10 minutos se presenta una transmisión al rededor del ( $\sim 65\%$ ). De la misma manera en la Figura 4.3 la reflectancia total para las muestras de 5 y 10 minutos es alrededor del ( $\sim 25\%$ ), mientras que para mayores tiempos disminuye hasta valores del orden del ( $\sim 14\%$ ). Esta disminución súbita de la reflectancia para mayores tiempos de deposición es atribuido a los cambios estructurales observados en los difractogramas de rayos X, los cuales se discuten posteriormente. Al aumentar el tiempo de deposición, la transmitancia máxima se ve

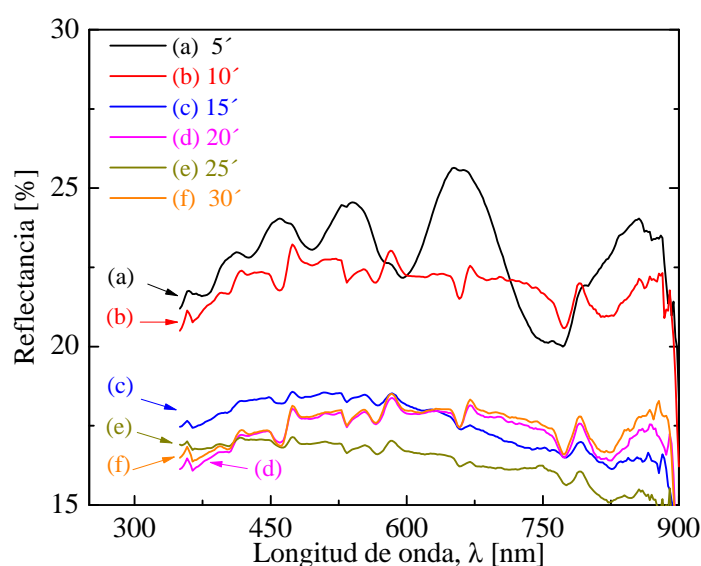


**Figura 4.2:** Espectros de transmitancia de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub>:F, con una concentración de F del 5%, preparadas con diferentes tiempos de deposición.

reducida desde  $\sim 45\%$  para el tiempo de 15 minutos hasta  $\sim 17\%$  para 30 minutos. Es

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

importante mencionar que esta disminución puede ser atribuida a la dispersión óptica producida por la morfología de la superficie. A su vez la disminución de la reflexión de la luz en las películas que tienen mayores tiempos de deposición, puede ser asociada con la absorción de la luz en las inhomogeneidades del material. Como se detalló en la



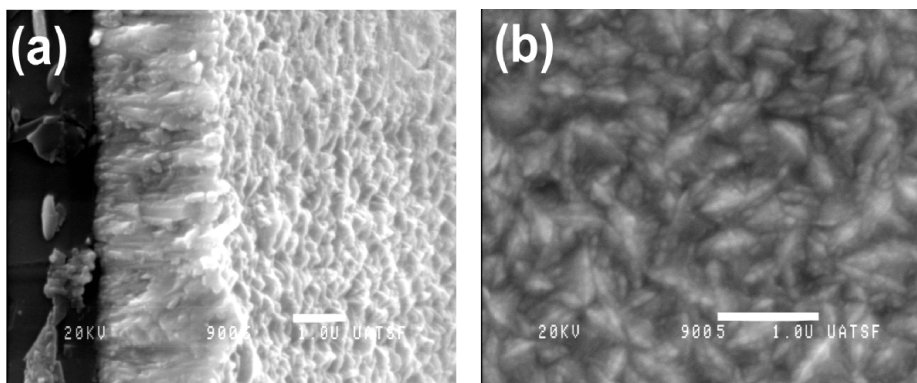
**Figura 4.3:** Espectros de reflectancia de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub>:F, con una concentración de F del 5%, preparadas con diferentes tiempos de deposición.

sección anterior, se puede obtener información acerca de la calidad óptica de la película de TCO depositada, utilizando el espesor óptico del espectro experimental y teniendo en cuenta un índice de refracción de ( $\sim 2$ ) [120], se puede usar la expresión de la ecuación 3.5 [119] y de esta manera obtener valores aproximados para el espesor de las películas conductoras, utilizando los datos de experimentales de la Figura 4.2.

En la Figura 4.4 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para una muestra que se ha depositado durante 15 minutos a 380°C, como se describió en la sección 3.2 (parte experimental). En la Figura 4.4 (a) se observa un corte transversal del espesor de la película depositada a lo largo del sustrato de vidrio, que se ubica en el lado izquierdo de la figura, el cual es uniforme en toda el área escaneada. El espesor fue medido en varias zonas de la de la película para así confirmar su homogeneidad. El espesor observado a través del SEM coincide con el espesor obtenido a partir de la ecuación 3.5. Esta técnica permite conocer los espesores de las muestras para las cuales no fué posible distinguir

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

máximos o mínimos de interferencia en los espectros de transmitancia (muestras de 25 y 30 minutos). En la Figura 4.4 (b) se muestra la superficie de la película, revelando

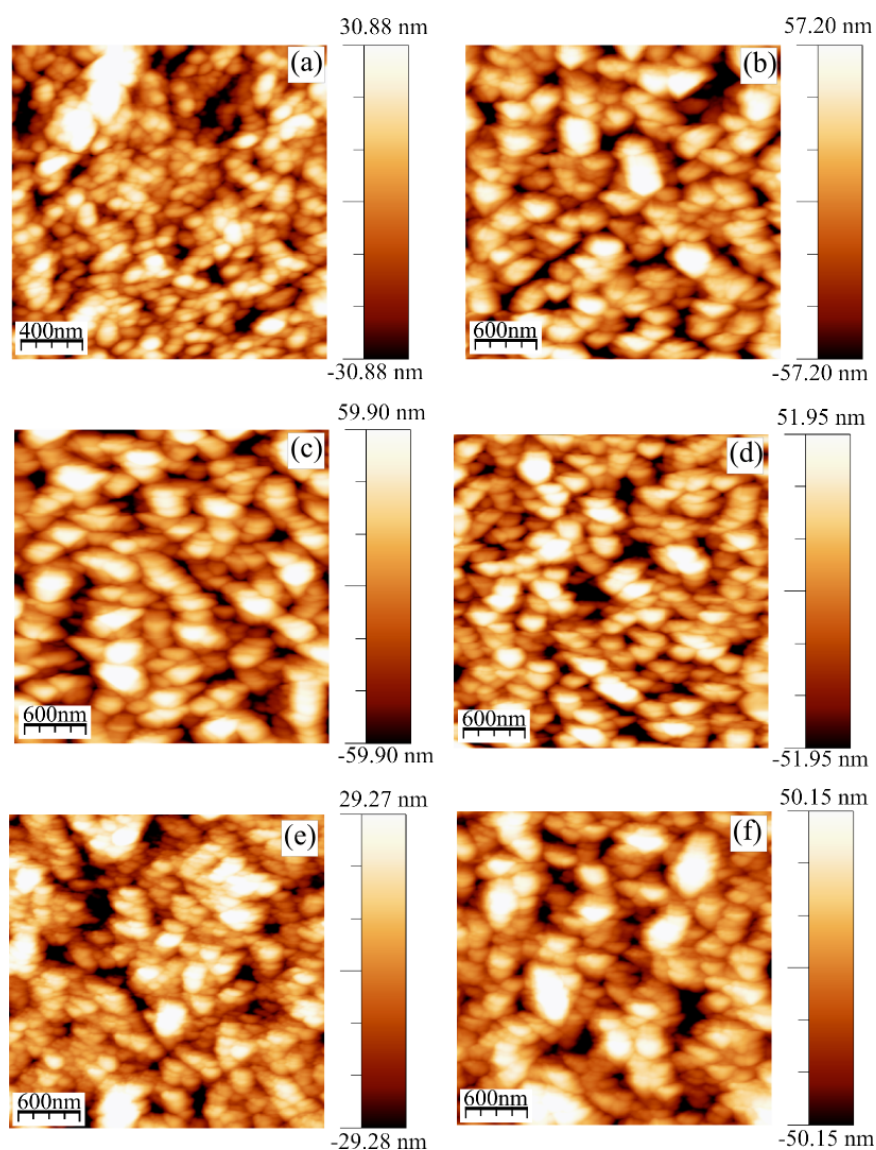


**Figura 4.4:** Imágenes SEM de una película de SnO<sub>2</sub>:F, con un espesor de 2.7  $\mu\text{m}$  (15 min de deposición), (a) vista de la sección transversal y (b) de la superficie.

estructuras alargadas en una alta densidad a lo largo de toda el área examinada. Este tipo de estructuras han sido reportadas por *Agashe et al.* para películas de mayor espesor [122]. La morfología observada se atribuye al hecho de que los granos orientados en la dirección [2 0 0] prevalecen sobre otras direcciones, permitiendo el desarrollo de estas estructuras. Esto sugiere un crecimiento preferencial de los granos durante la deposición.

En la Figura 4.5 se muestran las imágenes de AFM, para una serie de muestras de diferentes espesores sintetizadas por la vía de spray pirólisis sobre vidrio. Como es de esperarse un aumento en el espesor de las películas induce una variación en la rugosidad de la superficie y del tamaño de grano. Para la capa depositada durante 5 minutos (0.80  $\mu\text{m}$ ), la rugosidad (RMS) y tamaño de grano fueron de 14 nm y 73 nm, respectivamente. Mientras que para las muestras de 10 minutos (1.7  $\mu\text{m}$ ) la rugosidad fué de 28 nm y el tamaño de grano promedio de 122 nm. El incremento en el tamaño de grano para largos tiempos de deposición es claramente observado en la Figura 4.6, mostrando una mayor variación desde 70 nm a 125 nm para tiempos de deposición de 5 y 10 minutos, respectivamente. Para el resto de las muestras, con tiempos de deposición de 15 minutos (2.5  $\mu\text{m}$ ) a 30 minutos (5.3  $\mu\text{m}$ ), el tamaño de grano permanece constante sobre 140 nm. Estos valores de tamaño de grano fueron obtenidos a través del tratamiento estadístico que se presentó en la sección 3.2 para la técnica de AFM. La misma gráfica muestra los valores obtenidos para rugosidad superficial, entre 15 y 30 nm. La variación del espesor de las películas en función del tiempo de deposición sigue

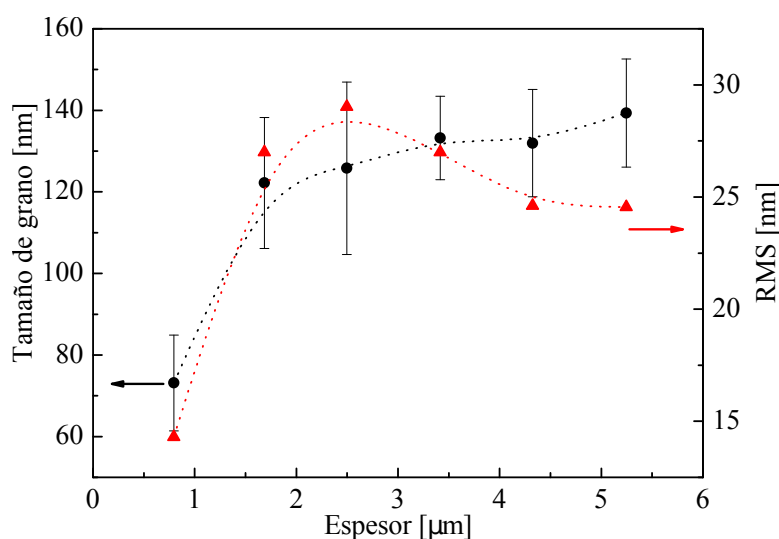
#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis



**Figura 4.5:** Imágenes AFM de las películas de SnO<sub>2</sub>:F, depositadas sobre vidrio para todos los tiempos de deposición: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 25 min, y (f) 30 min.

una tendencia lineal entre 5 y 15 minutos de deposición con una tasa de deposición de  $0.16 \mu\text{m}/\text{min}$ , estos valores son acordes a los reportados por otros autores [123, 124]. También, en este rango la rugosidad superficial sufre un incremento súbito y después decrece suavemente para tiempos de deposición mayores a 15 min. Aunque la rugosidad superficial decrece sutilmente entre 15 y 30 min, consideramos que la diferencia entre los valores es despreciable (cerca de 4 nm). Sin embargo, hay un incremento impor-

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis



**Figura 4.6:** Variación del tamaño de grano y rugosidad de películas de SnO<sub>2</sub>:F depositadas sobre vidrio en función del espesor resultante.

tante en la rugosidad y tamaño de grano entre los tiempos de 5 y 10 min. Al observar los espectros de reflectancia de estas muestras (Figura 4.3), parece natural atribuir la pérdida de interferencia en el espectro de reflectancia de la muestra de 10 min, a el salto abrupto de la rugosidad. También, la ausencia de interferencia en la espectro de reflectancia para altos tiempos de deposición puede explicarse con el mismo argumento, ya que la rugosidad permanece constante para esas muestras.

Por consiguiente partiendo de la información obtenida del estudio superficial, se puede concluir que a tiempos menores de deposición los granos son del tipo ovoide y que al aumentar el espesor de la película esta morfología tiende a cambiar, resultando en estructuras de mayor tamaño. Este efecto puede ser atribuido a la nucleación de pequeñas estructuras para pequeños tiempos de deposición, y la subsecuente aglomeración para formar estructuras más grandes y estables, para tiempos de deposición más largos.

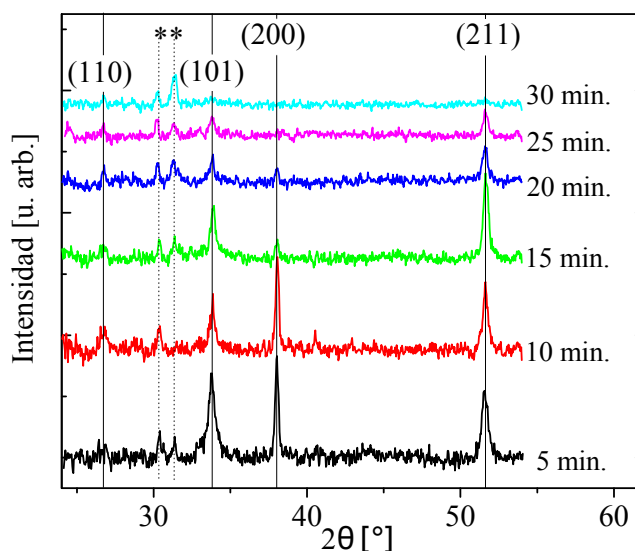
Como se muestra en los difractogramas de rayos X de la Figura 4.7, las capas de SnO<sub>2</sub>:F depositadas durante 5 min y 10 min tienen una orientación preferencial en la dirección [2 0 0]. Para tiempos mayores de deposición la intensidad del pico (2 0 0) decrece hasta desaparecer [125], pero la dirección [2 1 1] permanece y decrece suavemente a medida que el tiempo de deposición incrementa. Este cambio de textura de la película orientada en [2 0 0] a [2 1 1] también explica por que la transmitancia



es óptima para espesores chicos. También, esto es un factor mas que explica la caída abrupta de la reflectancia para las muestras depositadas de 15 minutos en adelante (Figura 4.3), punto en el cual la orientación preferencial cambia desde la dirección [2 0 0] a la [2 1 1].

### 4.3 Degradación estructural (Mosaicidad)

Este tópico de desorden estructural inicialmente se empezó a estudiar, a través de la observación de los difractogramas de rayos X de las muestras de SnO<sub>2</sub>:F que fueron depositadas con diferentes tiempos de deposición. Los picos de difracción de estas películas se muestran en la Figura 4.7, en donde se observa una orientación preferencial en la dirección [2 0 0] para tiempos menores a 15 minutos. Los difractogramas también revelan que el material es de naturaleza policristalina para todos los espesores fabricados. Además la estructura de los mismos coincide con los difractogramas de polvo de la fase casiterita (referencia 1-072-1147, reportado en la base de datos ICSD), al igual que los difractogramas de la Figura 4.1, estos se superponen con líneas llenas sobre los picos de difracción en la Figura 3.20 que se presentó en la parte experimental. Con esto se determina la presencia de la fase tetragonal del SnO<sub>2</sub> con orientación preferencial en la dirección [2 0 0].



**Figura 4.7:** Difractogramas de rayos X de las películas de SnO<sub>2</sub>:F depositadas sobre vidrio con diferentes tiempos de deposición.

Las otras direcciones cristalinas, como la [1 0 1] y la [2 1 1], permanecen presen-

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

---

tes para todos los tiempos de deposición, aunque para la muestra de 30 minutos se observan ambas direcciones con poca intensidad. La dirección [1 1 0], corresponde al 100% de intensidad en la base de datos de la ISCD, para nuestras muestras este es casi nulo solapándose con el ruido de la medición. Por otro lado, los picos marcados con asteriscos (\*) en la Figura 4.7 representan orientaciones debidas a segundas fases que se ven favorecidas con el aumento del espesor, y que corresponden a compuestos como el (Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F)Sn<sub>2</sub> y SnO con picos en  $2\theta = 31.3^\circ$  y  $2\theta = 29.9^\circ$ , respectivamente [126]. Para tiempos de deposición mayores a 10 minutos, la dirección [2 0 0] que inicialmente se marca como preferencial presenta una disminución en su intensidad. De la misma manera, las direcciones [1 0 1] y [2 1 1] presentan también una reducción en la intensidad, evidenciando una disminución en la orientación de estos planos a medida que el espesor de la película se incrementa. Sin embargo, para las muestras depositadas durante 15, 20 y 25 minutos es la dirección [2 1 1] la que aparece como preferencial observándose una fuerte orientación en esta dirección para los 15 minutos de deposición.

Debido al comportamiento observado en la estructura de las películas depositadas sobre vidrio, se realizaron mediciones para analizar la homogeneidad del material. Estas consisten en curvas de “rocking” que se realizan alrededor del ángulo de difracción que posee un máximo de intensidad, el procedimiento de medición se describió en la parte experimental (sección 3.2) [116, 118].

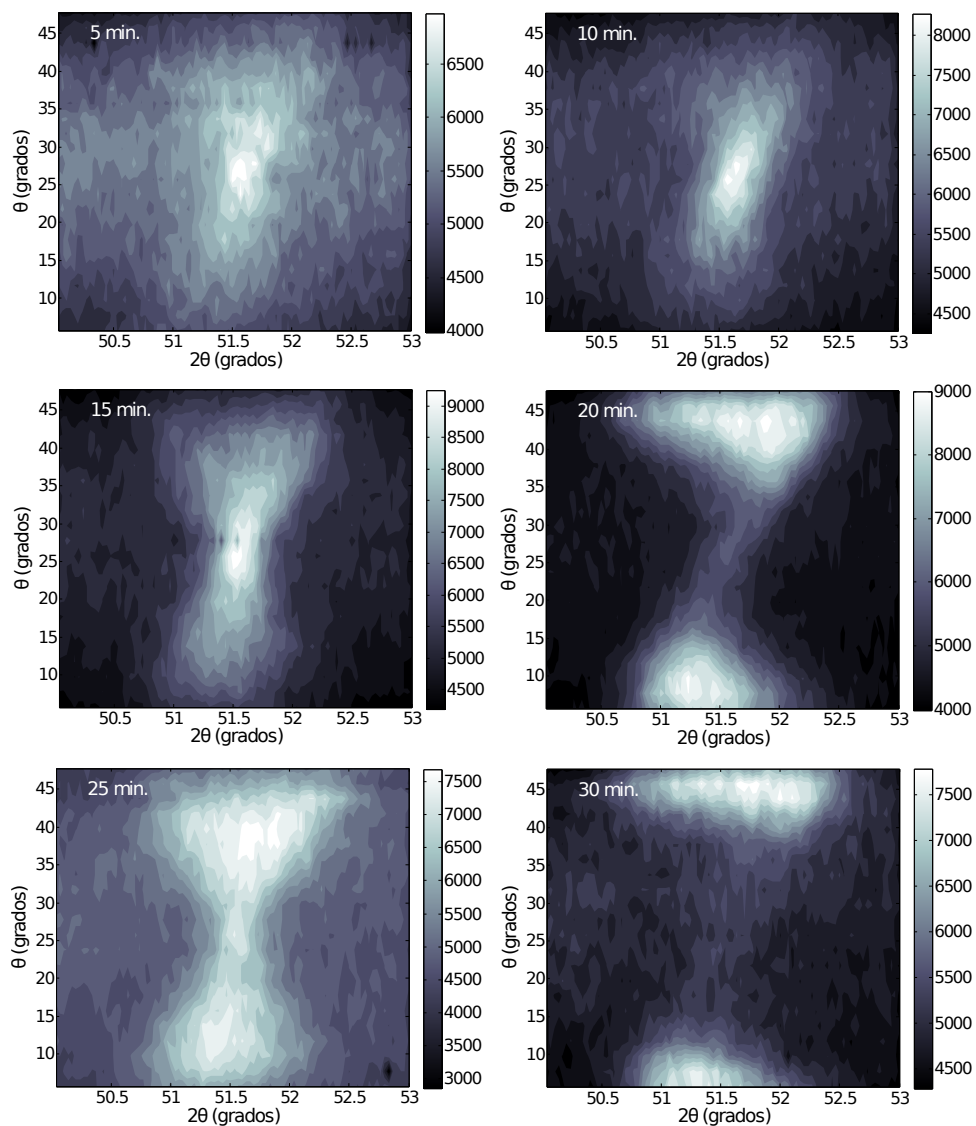
El resultado de este análisis se presenta en los mapas de contorno que se muestran en la Figura 4.8. Estos mapas se adquirieron para las películas de SnO<sub>2</sub>:F utilizando la dirección [2 1 1] del material cristalino, ya que es el pico de difracción que se observa a lo largo de todas las películas depositadas (ver Figura 4.7).

Estos mapas de contorno de rocking se presentan en función de  $2\theta_B$  y como se mencionó en la parte experimental, fueron adquiridos variando  $\theta$  en intervalos de  $2^\circ$  para obtener una distribución de intensidades para cada valor de rocking. Para los tiempos de 5 y 10 minutos se observa un pico intenso centrado en  $2\theta = 51.56^\circ$ , que se presenta mejor definido y con mayor intensidad para la muestra de 10 minutos. Por otro lado, en la muestra de 5 minutos el pico es menos intenso y las distribuciones a lo largo de  $2\theta$  son un poco más anchas que para 10 minutos.

Los mapas de contorno de las muestras con tiempos de deposición mayores a 10 minutos, presentan un desdoblamiento del pico centrado en  $2\theta_B = 51.56^\circ$  para ángulos de incidencia,  $\theta$ , entre  $10^\circ$  y  $43^\circ$ . Este desdoblamiento se presenta a medida que aumenta el espesor de las muestras, indicando una pérdida de la orientación inicial posiblemente

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

debido a la formación de dislocaciones en el material que son originadas por la formación de bordes de grano y la consecuente deformación de la siguiente capa.



**Figura 4.8:** Mapas de contorno ( $2\theta, \theta$ ) de los difractogramas de rayos X de las películas de SnO<sub>2</sub>:F depositadas sobre vidrio, para los diferentes tiempos de deposición, tomando como centro los ángulos  $2\theta = 51.63^\circ$  y  $\theta_B = 25.82^\circ$ .

Un análisis más profundo de este estudio se realiza a través de las curvas de rocking. Estas se observan en la Figura 4.9, y fueron obtenidas integrando cada difractograma de rayos X (en función de  $2\theta$ ) para cada  $\theta$  medido en la dirección  $[2\ 1\ 1]$  del SnO<sub>2</sub>:F policristalino. Los valores resultantes de la integración se grafican en función de la

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

---

diferencia  $\Delta\theta = \theta_B - \theta$ . En la Figura 4.9 (a) y (b) se observan los resultados del ajuste con gaussianas de cada mapa de contorno. A través de estos ajustes se obtienen las curvas de rocking de cada capa.

En este caso se muestran las curvas de rocking para las muestras de 5 y 10 minutos. En ellas se ven anchos a la altura media de la gaussiana (FWHM) mayores, con respecto a los valores de FWHM obtenidos en muestras de SnO<sub>2</sub> epitaxiales por Lee *et al.* [127, 128], quienes reportaron valores de 8° y 1.6°, respectivamente. También estos autores mencionan que dichos valores representan una baja relación en la epitaxia lateral del material [129]. Cabe mencionar que el hecho de que estos valores de FWHM sean mucho mayores que los reportados por Lee *et al.*, indica que el mecanismo de crecimiento del cristal en nuestras películas difieren de un crecimiento epitaxial, tendiendo estas a un resultado texturado o en otras palabras un material policristalino [125].

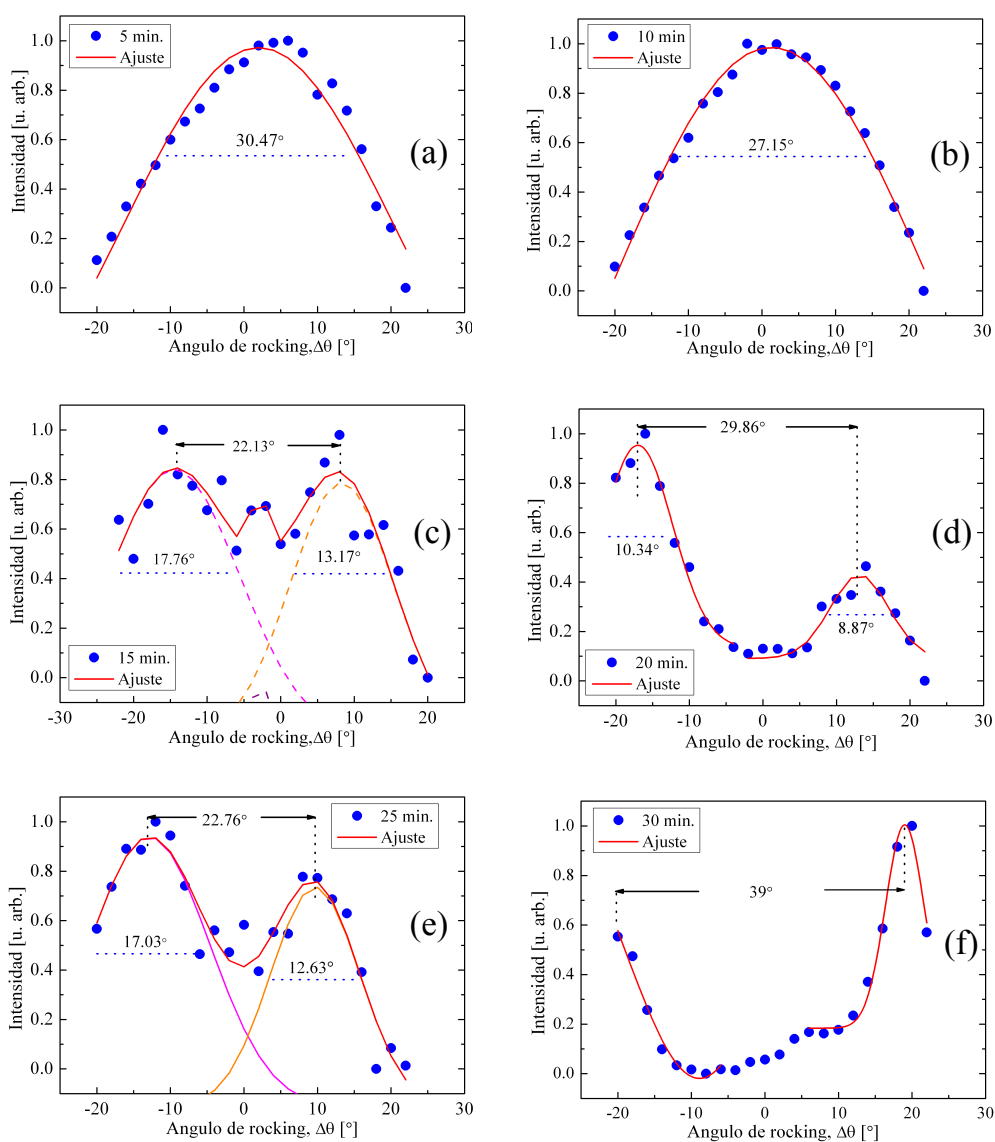
Por otro lado, para las muestras de 15 minutos de deposición en adelante se observan varias distribuciones a lo largo de  $\Delta\theta$ , indicando que se han formado diferentes dominios cristalinos que poseen orientaciones diferentes uno de otro. También se aprecia que estas distribuciones no poseen intensidades y anchos similares, indicando que las distribuciones de estos dominios no están estadísticamente orientados en la misma dirección sobre la película de SnO<sub>2</sub>:F.

Al observar en detalle los ajustes sobre los puntos experimentales para los tiempos de deposición de 15 minutos en adelante, es evidente la aparición de un desdoblamiento del pico en cuestión. Al analizar la muestra de 15 minutos se observan picos separados una distancia angular de 22.13°. Estos se atribuyen a dos regiones cristalinas separadas por bordes de grano que están desorientadas por algunos grados de inclinación uno con respecto al otro [130–132].

Estos ángulos de inclinación corresponden a 11° y 22.13° para las regiones adyacentes. A su vez, el FWHM de los picos que corresponden a bordes de grano para bajos ángulos tienen anchos 17.76° y 13.17°, que se corresponderían con un mosaico de bloques desorientados uno de otro por algunas decenas de grado. De la misma manera se analizan las muestras para tiempos de 20, 25 y 30 minutos, encontrando que al aumentar el tiempo de deposición la tendencia de aparición de estas regiones cristalinas, inclinadas una con respecto a otra es mayor. Estos bloques permanecen con cierto grado de desorientación, formando “mosaicos cristalinos” ó, en el caso de películas policristalinas, “texturado cristalino”. Por lo tanto al aumentar el tiempo de deposición de las películas hay una disposición a la formación de dominios cristalinos inclinados uno de otro, que, a su vez, presentan cierta desorientación. Esto genera la

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

formación de estructuras más texturadas y en consecuencia el aumento de la rugosidad en el material.



**Figura 4.9:** Curvas de Rocking obtenidas para las películas de SnO<sub>2</sub>:F con diferentes tiempos de deposición: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 25 min, (f) 30 min. de deposición. Se utilizó la dirección [2 1 1] del difractograma alrededor de  $2\theta_B = 51.63^\circ$  y  $\theta_B = 25.82^\circ$ .

En los diagramas de difracción de rayos X (Figura 4.7) identificamos una segunda fase (marcada con \*). Esta fase parece reducir la fracción de óxido de estaño, puesto que

los compuestos oxo-fluorados pueden formarse durante el crecimiento cuando una gran cantidad de vapor de flúor esta presente en la zona del pirolizado (esto aplica para las soluciones con altos contenidos de flúor) ó cuando la película ha sido expuesta durante largos tiempos a este vapor (es el caso de películas gruesas, típicamente con espesores mayores a 1  $\mu\text{m}$ ) [126]. Estas segundas fases entre las capas, reinician la orientación de la película y permiten la formación de nuevos sitios de nucleación, los cuales causan la reorientación de la próxima capa de SnO<sub>2</sub> [133]. En la Figura 4.8, para tiempos de deposición mayores a 10 min, podemos ver un ensanchamiento de los picos en  $\theta$  para las muestras más gruesas, infiriendo la reorientación de las capas con el incremento del tiempo de deposición.

La presencia de segundas fases en nuestras capas puede originar tensiones, que posteriormente inducen el desarrollo de estructuras con cierto grado de mosaicidad. Conforme crecen las capas de SnO<sub>2</sub> sobre los depósitos ligeramente desorientados, los granos aledaños inician un proceso de colisión, resultando en un incremento de las tensiones internas. Típicamente, un sistema mecánico puede soportar tensiones considerables sin deformaciones plásticas. Sin embargo, después del tiempo de deposición de 15 min, las películas alcanzan un punto crítico en donde no recuperan su forma, y por ende el material sigue cediendo dando como resultado una película texturada [134]. Por lo tanto, consideramos que hay un espesor crítico (después del tiempo de 15 minutos) en nuestras capas para la cual se alivia la tensión interna a través de la formación de mosaicos cristalinos.

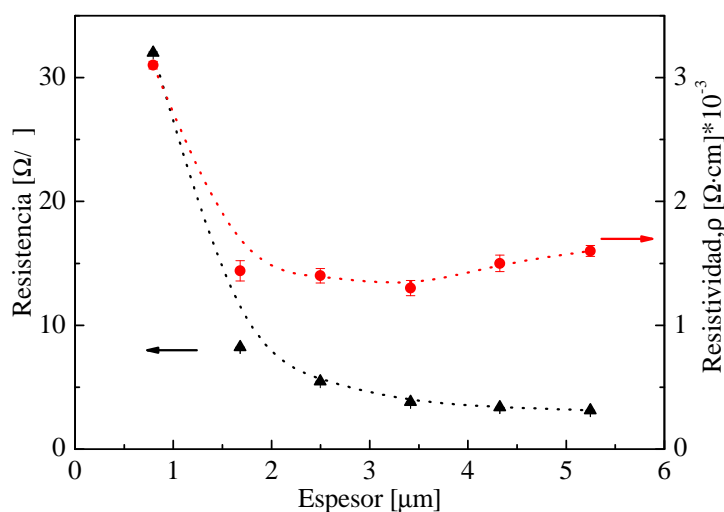
### 4.4 Propiedades eléctricas

La variación de la resistencia por cuadro y la resistividad de las películas de SnO<sub>2</sub>:F en función del espesor se muestra en la Figura 4.10. La resistencia por cuadro sufre una disminución desde 32  $\Omega/\square$  hasta 3.1  $\Omega/\square$  para los espesores de 0.795  $\mu\text{m}$  a 5.250  $\mu\text{m}$ . De la misma manera, se muestra la resistividad de las películas con una disminución que inicia en  $3.1 \times 10^{-3}$  hasta  $1.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , para las muestras con espesores de 0.795  $\mu\text{m}$  y 1.705  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A partir de este espesor en adelante se observa un leve ascenso en la resistividad hasta llegar a un valor de  $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  para el mayor espesor de 5.25  $\mu\text{m}$ .

El comportamiento observado para la resistencia por cuadro es acorde a los resultados obtenidos para el tamaño de grano (ver Figura 4.6), el cual claramente incrementa hasta 15 min de deposición mientras que la resistencia disminuye en consecuencia. Para tiempos de deposición largos, el tamaño de grano presenta un suave incremento, el cual

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

es seguido consistentemente por una disminución de la resistencia por cuadro. Al mismo tiempo los valores de resistividad disminuyen abruptamente para tiempos mayores a 15 min y luego se mantienen casi constante. Sin embargo, atribuimos el ligero aumento de la resistividad para los tiempos de 25 y 30 min al aumento de la mosaicidad (es decir, mayor desorden) en estas muestras.

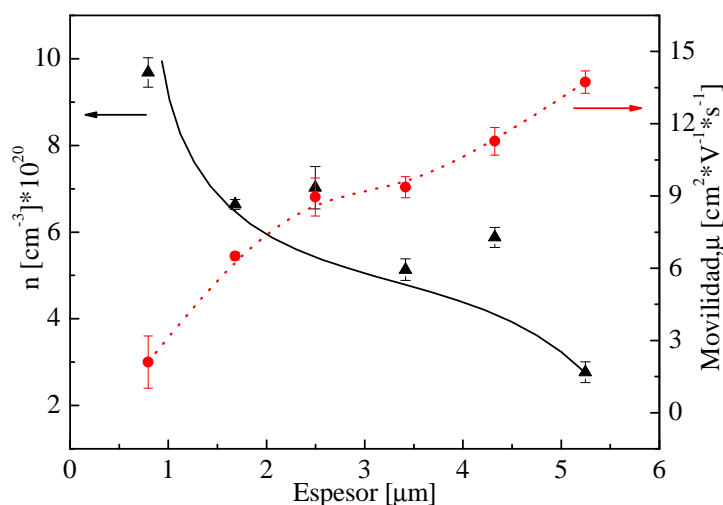


**Figura 4.10:** Resistencia por cuadro y resistividad de las películas en función del espesor. Las líneas punteadas son solo una guía para observar la tendencia de los datos experimentales.

El efecto del espesor de la película sobre la concentración de portadores ( $n$ ) y la movilidad Hall ( $\mu$ ) se muestra en la Figura 4.11. En ella se observa un aumento de la movilidad de portadores con el incremento del espesor. El aumento de la movilidad con el espesor de la película es prácticamente lineal. En la misma figura se observa la tendencia de la concentración de portadores ( $n$ ) de las películas de SnO<sub>2</sub>:F con el espesor. Los valores obtenidos para ( $n$ ) son acordes a los reportados en otros trabajos [135–137] y van desde  $9.6 \times 10^{20}$  hasta  $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para espesores de  $0.795 \mu\text{m}$  y  $5.2 \mu\text{m}$ , respectivamente. Como se mostró en los mapas de contorno de la Figura 4.8, al aumentar el tiempo de deposición la mosaicidad cristalina es más evidente. Por lo tanto, la inclinación entre los dominios cristalinos es mayor y la estructura final resultante posee menos tensiones internas. Se sabe que un medio con menos tensiones presenta una menor densidad de centros de dispersión para los portadores de carga, lo que permite un aumento en el camino libre medio.

#### 4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis

A pesar del hecho de que la mosaicidad está relacionada con un mayor grado de desorden en el material, esta también permite que la película libere las tensiones internas. Entonces, atribuimos el incremento de la movilidad de portadores con el aumento en el tiempo de deposición a el bajo nivel de tensiones internas, debido a el alto grado de mosaicidad en las películas.



**Figura 4.11:** Variación de la densidad de portadores en el volumen (triángulos llenos) y movilidad Hall (círculos llenos) en función de los espesor de las películas. Las líneas son solo una guía para observar la tendencia de los datos experimentales.

El descenso gradual de la concentración de portadores en el volumen con el aumento del espesor ha sido tratado con anterioridad por *Enlagovan et al.* [130], en donde se atribuye este comportamiento a varios factores como la morfología, la rugosidad, la composición y la interfase película–sustrato. En esta vía, se considera que el descenso de la concentración de portadores al aumentar el espesor del depósito de SnO<sub>2</sub>:F, es originado por el atrapamiento de carga en sitios superficiales Sn(II) donde se presentan fronteras de grano [138], ya que estos sitios son propensos a la formación de enlaces colgantes (dangling bonds). En particular, en este trabajo detectamos la presencia de compuestos de Sn(II) para grandes espesores en las películas. La formación de estas fronteras de grano fueron atribuidas a la desorientación de los dominios cristalinos. A partir del análisis que se realizó anteriormente sobre las curvas de “rocking” en función del tiempo de deposición (ver Figura 4.9) se puede convalidar el comportamiento de la concentración de portadores en el volumen de la película. La aparición de dos



#### **4. Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> por spray pirólisis**

---

orientaciones cristalinas a partir del espesor de 2.5  $\mu\text{m}$  y la subsiguiente inclinación de estos dominios cristalinos, uno con respecto a otro, permite la formación de dominios estructurales. Por este motivo, a mayores tiempos de deposición (25 y 30 minutos) la desorientación de los dominios es mayor y por lo tanto la concentración de portadores en el volúmen es afectada por el aumento del texturado cristalino en la película.

## Capítulo 5

# Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico

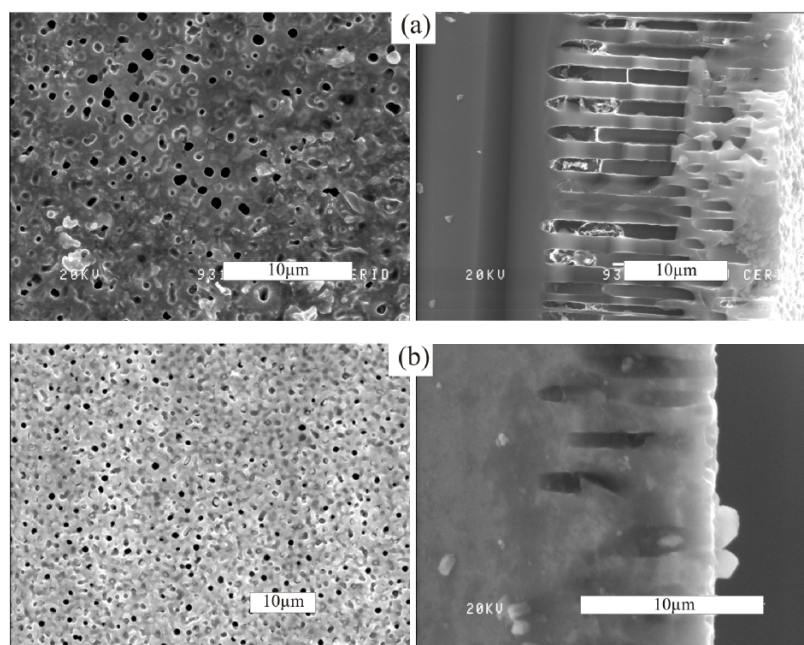
En esta sección se presentan los estudios estructurales y eléctricos de los depósitos de SnO<sub>2</sub> realizados sobre estructuras de Silicio Macroporoso (SP). Los sustratos de SP fueron preparados a través del anodizado de sustratos de c-Si tipo *p* (ver sección 3.2). Por otro lado las capas de SnO<sub>2</sub> dopadas con F fueron sintetizadas a partir del precursor SnCl<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O-etanol, donde a través del análisis del factor de estructura del material se estudió el efecto del F como dopante. También se estudiaron y relacionaron parámetros estructurales del óxido de estaño, como el parámetro de red y tamaño de cristalito con la concentración del dopante. Finalmente se estudió el efecto del dopante sobre las propiedades eléctricas del material semiconductor sobre la estructura del SP. En esta parte del estudio el objetivo principal es mejorar la interfase semiconductor/TCO. Para esto se estudiaron técnicas que permiten aumentar la eficiencia de llenado de los poros.

### 5.1 Funcionalización del SP

En la Figura 5.1, se aprecian dos muestras similares, una sin tratamiento (5.1a) y la otra corresponde a una muestra de SP con la solución de HTBA al 1% (5.1b). La capa porosa que no fue tratada con HTBA muestra los poros de SP con algo de material al interior de la estructura porosa, pero este llenado no es suficientemente homogéneo, ya que hay espacios del poro que no tiene material. Este proceso puede ser analizado a través de la micrografía SEM de la superficie de esta muestra, en donde se logra apreciar una capa gruesa del material transparente cristalizado en la superficie. Por lo tanto una rápida cristalización del óxido ocurre en la superficie porosa, inhibiendo la

## 5. Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico

entrada del resto de material depositado al interior de los poros de silicio.



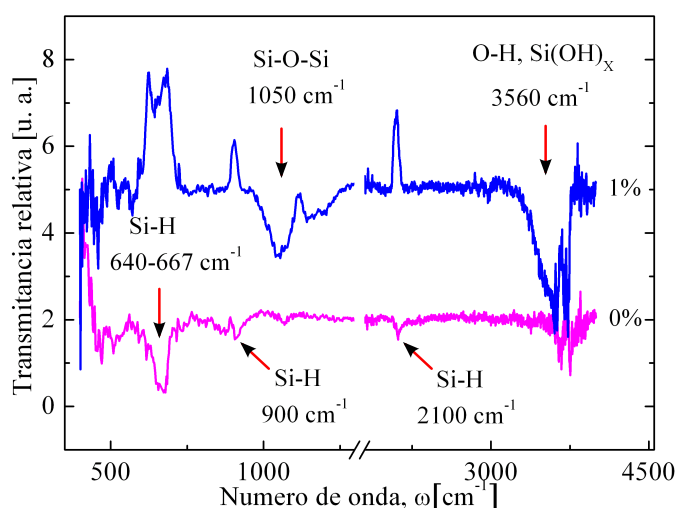
**Figura 5.1:** Imágenes de SEM, del depósito de SnO<sub>2</sub>:F sobre SMP, (a) sin HTBA y (b) con HTBA al 1 % durante 10 min en baño de ultrasonido.

Este comportamiento puede ser atribuido a la hidrofobicidad de las estructuras de SP después del proceso de anodizado [139]. Este problema se pudo evitar hasta cierto punto, realizando una funcionalización de la superficie del SP. Esto se realizó sumergiendo los sustratos de SP en una solución al 1% de HTBA durante 10 minutos con ultrasonido constante. Este proceso modifica la superficie del SP, aportando grupos HO<sup>-</sup> que posteriormente se adsorben en las paredes del poro. Al tratar las estructuras de SP con este proceso se obtiene una mayor penetración de SnO<sub>2</sub>:F al interior de la estructura porosa (5.1b).

A través de otros estudios [140, 141] se ha concluido que los procesos de funcionalización producen terminaciones de Si-(OH)<sub>x</sub> y Si-O que favorecen la deposición del SnO<sub>2</sub>:F al interior del SP.

Para confirmar este hecho, realizamos mediciones de espectroscopía óptica en el rango del infrarrojo sobre las muestras, que nos permitieron verificar la funcionalización de las paredes del poro con los grupos HO<sup>-</sup>. En la Figura 5.2 se presenta el espectro de transmitancia de la misma muestra antes y después del tratamiento superficial con HTBA. Podemos apreciar en esta las modificaciones que acarrea sobre los modos

vibracionales, el uso del HTBA sobre la estructura del SP para una concentración dada. Con el objetivo de resaltar los efectos introducidos por el HTBA, cada espectro mostrado fué adquirido usando diferentes referencias. El espectro de la muestra de SP sin funcionalizar fué referido a una oblea de silicio cristalino, mientras que el espectro correspondiente a la muestra funcionalizada es referida a un sustrato de SP. La presencia de estiramientos (stretching) antisimétricos de enlaces Si–O–Si sobre  $1050\text{ cm}^{-1}$  y estiramiento de los modos O–H de los enlaces Si-(OH)<sub>x</sub> en  $3550\text{ cm}^{-1}$  después del tratamiento con HTBA indica que la superficie ha adquirido un caracter hidrofílico, permitiendo que el precursor de óxido de estaño penetre la estructura de SP. Además, los picos que se reflejan cuando la muestra de SP es tratada con HTBA ( $640\text{-}667$ ,  $900$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) indican que el hidrógeno ha sido removido de la superficie del SP a medida que el proceso de funcionalización se lleva a cabo.



**Figura 5.2:** Espectros de infrarrojo de las muestras sin HTBA (0%) y con HTBA (1%). Uno de los espectros ha sido desplazado en el eje Y para mejor claridad. El SP con HTBA fué medido usando como referencia un sustrato de SP sin HTBA, y este a su vez fué referido a un sustrato de c-Si. Los picos positivos ( $640\text{-}667$ ,  $900$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) corresponden a la liberación de hidrógeno.

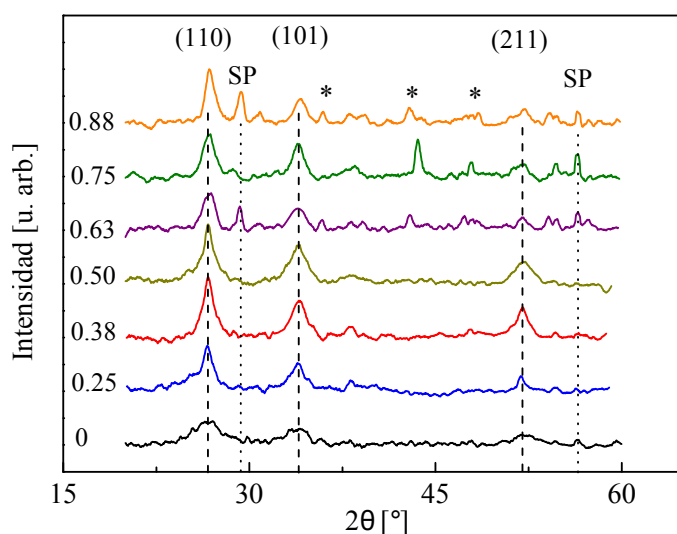
### 5.2 Efectos del dopante sobre la estructura del SnO<sub>2</sub>

Los agregados que se usan como dopantes en estos óxidos transparentes y conductores pueden alterar la estructura original del material y por ende algunas propiedades [142], no solo de caracter eléctrico sino también del tipo estructural, tales como el parámetro

## 5. Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico

de red o tamaño del cristal. Con la motivación de entender el comportamiento de estas estructuras al ser dopadas con flúor, se procedió a estudiar con rayos X la estructura de las muestras con diferentes contenidos de Flúor.

En la Figura 5.3 se muestran los difractogramas de rayos X de las heteroestructuras de SP/SnO<sub>2</sub>:F con diferentes concentraciones de dopante en la solución precursora. En estos espectros hay un pico intenso etiquetado como (SP) sobre 32.5°, el cual es atribuido al sustrato de silicio poroso (SP) [143]. Este ha sido abstraído para realizar una mejor comparación. La contribución del SnO<sub>2</sub> corresponde a una película policristalina con un prominente pico en la dirección [1 1 0]. La posición de los ángulos para los otros planos son acordes y sus intensidades relativas se corresponden bien con la fase casiterita (referencia 1-072-1147 reportada en la base de datos ICSD), denotando la existencia de la fase tetragonal del SnO<sub>2</sub> sin orientaciones preferenciales. En estos difractogramas también se muestran algunos picos (etiquetados con asteriscos en la Figura 5.3) que se corresponden con la formación de un complejo de silicato [144]. Las líneas discontinuas indican la posición esperada de los picos mas intensos del SnO<sub>2</sub> cuando cristaliza en la fase tetragonal.

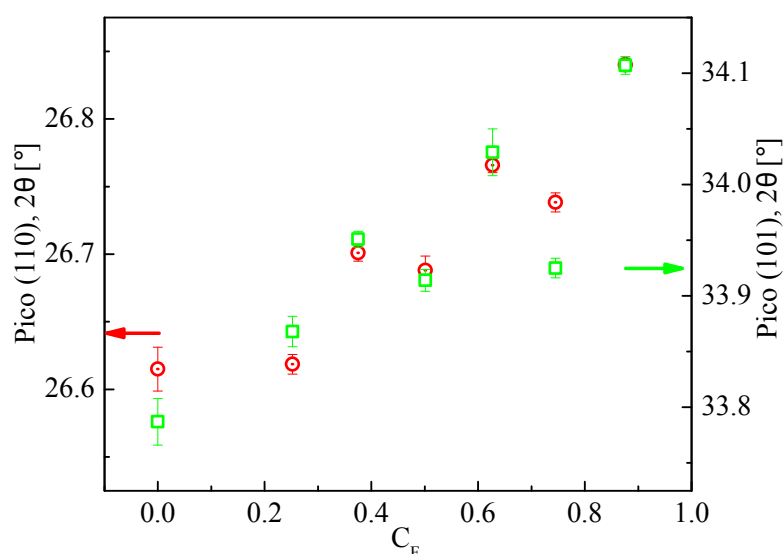


**Figura 5.3:** Patrones de difracción de SnO<sub>2</sub>:F/SP para diferentes concentraciones de NH<sub>4</sub>F, como se indica en la figura las líneas discontinuas corresponden al patron de SnO<sub>2</sub> para todos las orientaciones, las líneas punteadas (SP) corresponden a las orientaciones del sustrato de SMP y los asteriscos (\*) indican las orientaciones del complejo.

Aunque el SP es crecido sobre un monocristal de Si orientado en la dirección [1 0 0], algunos picos observados en el graficos de difracción de rayos X no corresponden con esta orientación. Este fenómeno ha sido reportado previamente y se lo ha atribuido a

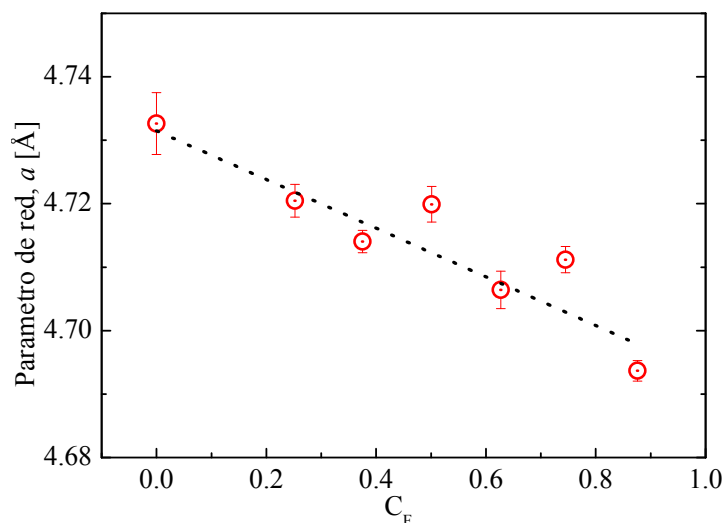
diferentes causas: Oxidación del SP [145, 146], proceso de anodizado [147], distorsión microcristalina [148] y distribución aleatoria de los microporos [149]. Estos picos han sido etiquetados como “SP” en la Figura 5.3.

En la Figura 5.3 se detectó un cambio de dos de los principales picos de difracción de la estructura del SnO<sub>2</sub> hacia mayores ángulos de difracción como el contenido de fluor incrementa en las muestras. Este efecto se observa en la Figura 5.4, en donde se aprecia el cambio marcado en  $2\theta$  de los picos (1 1 0) y (1 0 1).



**Figura 5.4:** Variación de la posición de los picos (1 1 0) y (1 0 1) en función de la concentración de Flúor en las muestras fabricadas.

Para obtener mejor información al respecto, estos picos fueron ajustados con Gaussianas. Las posiciones de los picos se utilizaron para determinar el valor de las constantes de red. Este cambio es un indicativo de que hay una variación en el parámetro de red. En síntesis este cambio puede representar una disminución del parámetro de red  $a$  (ver ecuación 3.1), manteniendo la relación  $a = b$ , mientras que  $c$  permanece constante (ver Figura 5.5). Dado que el radio iónico del F es (1.36 Å) y aunque no es muy diferente del radio iónico del O (1.40 Å), es posible que se produzcan cambios en la estructura del óxido. Este tipo de efecto es similar al reportado en trabajos previos en otro tipo de materiales en donde hay un reemplazo parcial de oxígeno por flúor y produce resultados similares a los encontrados en este trabajo de tesis [150, 151].



**Figura 5.5:** Parámetro de red  $a$  en función de la concentración de Flúor, calculado desde los datos obtenidos de los difractogramas de difracción de rayos X en la Figura 5.3. La línea punteada es para observa mejor la tendencia.

En esta sección cuando nos remitimos a la concentración de Flúor, nos referiremos al valor obtenido desde la ecuación 5.1 [152].

$$C_F = \frac{n(NH_4F)}{n(SnCl_4 \cdot 5H_2O)}, \quad (5.1)$$

En la ecuación 5.1  $n(NH_4F)$  y  $n(SnCl_4 \cdot 5H_2O)$  corresponden a las moles de Fluoruro de amonio y moles del tetra cloruro de estaño en la solución, respectivamente. El rango de concentraciones estudiadas corresponde a la relación de F/Sn que va desde 0 a 0.9 átomos de F por cada átomo de Sn en la solución. Cabe mencionar que esta relación existe en la solución precursora y no necesariamente en la película depositada.

Una estimación del tamaño de grano es posible a través de los difractogramas de rayos X, usando el formalismo de Scherrer [153]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm en este caso),  $\beta$  es el ancho del pico a la altura media del mismo (en radianes) y  $\theta$  es el ángulo de pico correspondiente. Para determinar el ensanchamiento instrumental, se utilizó una muestra policristalina con una tamaño de cristal grande para usarlo como referencia.

El tamaño del cristal es obtenido considerando el (“FWHM” Full Width Half Ma-

## 5. Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico

ximum) ancho del pico a la altura media de los picos (1 1 0) y (1 0 1). Este valor fué obtenido ajustando los picos con gaussianas, el valor de estos ajustes se muestran en la tabla 5.1. Los tamaños calculados para los picos mencionados desde la ecuación 5.2 son promediados con el fin de tener el tamaño final. Las barras de error corresponden a la desviación estándar, resultado del promedio realizado.

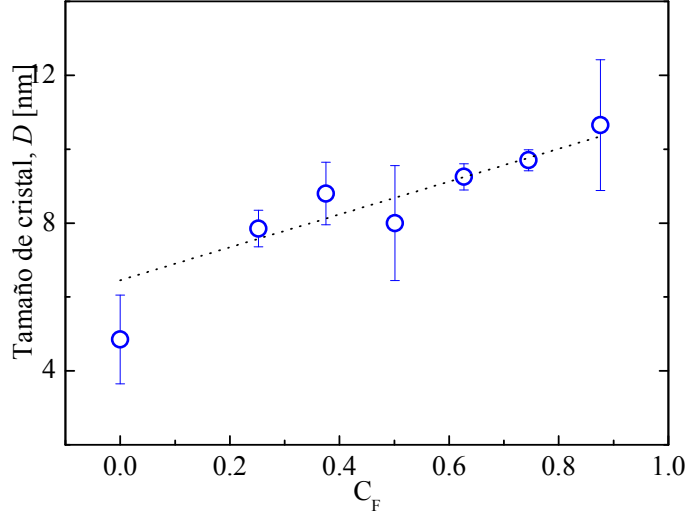
$C_F$ (%)	FWHM (°) (1 1 0)	Error	FWHM (°) (1 0 1)	Error
0	2.078	0.0397	1.510	0.0493
0.26	1.133	0.0258	1.060	0.0400
0.38	0.915	0.0180	1.063	0.0250
0.50	0.952	0.0107	1.260	0.0217
0.63	0.906	0.0210	0.975	0.0448
0.75	0.914	0.0180	0.892	0.0346
0.88	0.736	0.0154	0.932	0.0224

**Tabla 5.1:** Valores de FWHM, con los correspondientes errores para los picos (1 1 0) y (1 0 1).

Estos resultados se muestran en la Figura 5.6 en donde el tamaño de grano se muestra en función de la concentración de Flúor. Los cálculos producen un tamaño de grano en el rango de 4–12 nm como la proporción de átomos de F varía de 0 a 0.9 en la estructura del óxido de estaño, respectivamente. Publicaciones previas reportan tamaños de cristalito mayores a los obtenidos en este trabajo. Esto es debido a que en las publicaciones mencionadas, las películas crecen epitaxialmente, permitiendo tamaños entre 30 y 40 nm [152, 154]. En nuestras capas, el tamaño de los cristales son la mitad de los reportados previamente. Esto puede ser atribuido el hecho de que los sustratos utilizados en esta sección son porosos. En este caso se espera un gran número de sitios de nucleación sobre la superficie de los poros debido a los defectos que existen a lo largo de esta superficie. El gran número de sitios de nucleación tiende a que los cristales sean más pequeños que los reportados anteriormente.

También podemos apreciar un cambio considerable en el tamaño del cristal con el aumento de la concentración de Flúor, indicando que el dopaje con F causa un incremento en la cristalinidad de las películas de SnO<sub>2</sub>. Un comportamiento similar ha sido observado en la referencia [154] para películas de SnO<sub>2</sub>:F depositadas sobre sustratos planos.





**Figura 5.6:** Tamaño del cristal en función de la concentración de Flúor, obtenido a través de la ecuación de Scherrer y de los datos obtenidos a la altura media de cada pico de difracción en la Figura 5.3. La línea punteada es para observa mejor la tendencia de los datos experimentales.

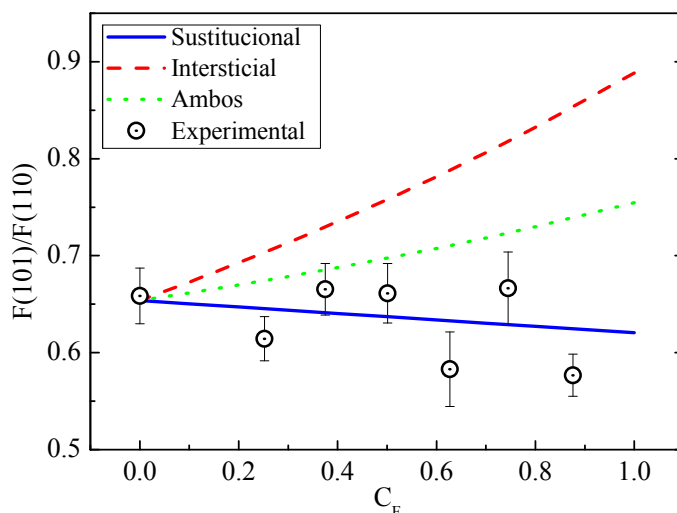
En la Figura 2.20 de la sección 2.2, se presentó la celda unidad del SnO<sub>2</sub>. Este compuesto posee una red tetragonal con dos moléculas por celda unidad; esta tiene un grupo espacial  $P4_2/mnm$ , con 4 átomos de oxígeno y 2 átomos de estaño por celda unidad. Las posiciones en la celda unidad para los átomos de Sn son:  $(0, 0, 0)$  y  $(1/2, 1/2, 1/2)$  y los átomos de oxígeno están ubicados en  $\pm(u, u, 0)$  y  $\pm(u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$ , donde  $u = 0.307$  [152]. La incorporación de los átomos de Flúor a la estructura fué simulada usando tres opciones diferentes. Estas opciones son: I–reemplazo de oxígeno sustitucionalmente, II–los iones de F localizados en sitios intersticiales, tales como  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$ , y III–los dos eventos mencionados anteriormente (I y II), ocurren con la misma probabilidad. Considerando la información anterior y usando los picos prominentes de la estructura de rutilo en las direcciones  $[1\ 1\ 0]$ ,  $[1\ 0\ 1]$ ,  $[2\ 0\ 0]$  y  $[2\ 1\ 1]$ , es posible calcular el factor de estructura  $F(hkl)$  [116, 155] como sigue:

$$F(hkl)_{SnO_2} = \sum_i^{celda\ unidad} f_i O_i \exp\left(\frac{\beta_i \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \times \exp |2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)| \quad (5.3)$$

Donde  $i$  representa los átomos de Sn, F y O,  $f_i$  es el factor de forma atómico para los tres átomos en la celda unidad, y  $\beta_i$  corresponde al factor de corrección de Debye-Waller debido a las vibraciones térmicas de la red [149]. Para el factor de forma atómico se utilizaron los coeficientes tabulados para el Sn, F y O en la referencia [156]. Para

## 5. Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico

el factor  $\beta_i$  usamos el valor 0.04 Å del SnO<sub>2</sub> reportado en [157]. La probabilidad de ocupación para cada átomo en la celda unidad  $O_i$ , introduce una noción de la ocupación o sustitución para los tres átomos involucrados en la celda unidad para cada posición. Finalmente,  $hkl$  corresponde a las direcciones de difracción para cada plano de interés en la celda unidad. El cálculo del factor de estructura, permite evaluar la tendencia de los difractogramas de rayos X con el incremento de la concentración de Flúor. El factor es calculado tomando en cuenta las tres posibilidades de dopaje mencionadas anteriormente. Para contrastar con el cálculo teórico, se relacionaron los factores de estructura de los principales picos ((1 0 1) y (1 1 0)). La relación entre los otros picos no arrojó mayor información, debido a que las barras de error para estas relaciones son muy altas.



**Figura 5.7:** Relación del factor de estructura de  $F(1\ 0\ 1)/F(1\ 1\ 0)$ , calculados en este trabajo para diferentes concentraciones de F. Las líneas representan los cálculos realizados con la ecuación 5.3, mientras que los círculos denotan el factor de estructura tomado de las mediciones de rayos X.

En la Figura 5.7 se observa la relación de los picos para las tres posibilidades de ubicación del átomo de Flúor consideradas anteriormente para la estructura de SnO<sub>2</sub>. Esta muestra una tendencia lineal con diferentes pendientes, cuando es graficada en función de la concentración de F. La variación de la relación de intensidades  $F(1\ 0\ 1)/F(1\ 1\ 0)$  medida en función del nivel de dopaje es comparada con los resultados arrojados por el cálculo teórico. Estos resultados muestran una pequeña pendiente negativa en función de la concentración de Flúor. Esta pendiente tiene un comportamiento similar al del factor de estructura calculado para el reemplazo de iones oxígeno (sustitucional) por iones de Flúor. Por lo tanto la tendencia de las relaciones experimentales en función de

la concentración de Flúor muestra una fuerte evidencia de que los átomos de oxígeno son reemplazados por átomos de flúor a través de la vía de la sustitución. Entonces, los iones de Flúor se ubican en las posiciones del oxígeno con el incremento de la concentración de F. Este resultado esta acorde con la dependencia del parámetro de red en función de la concentración de F ( $C_F$ ), como se mostró en la Figura 5.5, donde logramos identificar una disminución de este parámetro con el aumento de la concentración de NH<sub>4</sub>F en la solución.

### 5.3 Propiedades eléctricas

El análisis eléctrico de estas estructuras se llevó a cabo con el sistema de medición que se presentó en la sección 3.6 y esquematizado en la Figura 3.28. La configuración que se utiliza para la obtención de las características J–V es la denominada tipo sandwich (ver Figura 3.26). Al utilizar esta configuración se logra caracterizar la interfase del sustrato poroso (SP) y el contacto transparente (SnO<sub>2</sub>:F). De la misma manera se analiza el efecto que tiene el dopante (F) sobre las propiedades eléctricas del SnO<sub>2</sub> y a su vez el efecto eléctrico cuando hace parte de la heterojuntura SP/TCO.

#### 5.3.1 Curvas J–V

En la Figura 5.8 y 5.9 se observan las curvas J–V logarítmicas para los dispositivos fabricados en función de la concentración de Flúor. Estas se adquirieron polarizando positivamente el sustrato de c–Si respecto a la parte porosa con el depósito de SnO<sub>2</sub>:F como se presentó en la Figura 3.26 de la sección 3.6.

Al polarizar de manera inversa el dispositivo (SP/SnO<sub>2</sub>:F polarizado positivo, es decir el voltaje positivo sobre la capa tipo n de SnO<sub>2</sub>:F de la heteroestructura), las corrientes de saturación inversa a oscuras incrementan de  $5 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> para las menores concentraciones de F hasta  $1.1 \times 10^{-1}$  mA/cm<sup>2</sup> para la mayor concentración de dopante. Se observa también un incremento en la corriente directa con el aumento de la concentración del dopante. Mientras que, para las muestras caracterizadas eléctricamente con una iluminación constante, estas presentan corrientes de saturación inversa un poco mayores. También es importante el aumento observado en la corriente directa cuando se adquiere bajo iluminación. En este caso puede pensarse que las contribuciones bajo iluminación son mayores debido a la contribución de los portadores foto–generados. Por otro lado, a mayor concentración de flúor es posible que haya un mayor número de defectos en la interfase del dispositivo.

## 5. Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico

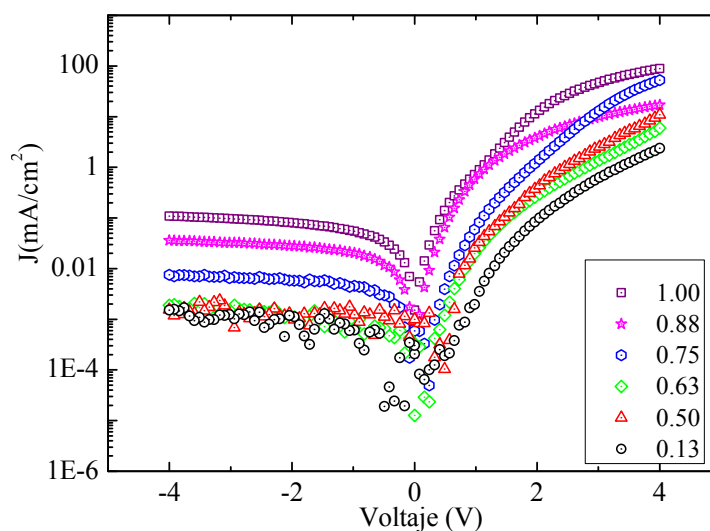


Figura 5.8: Curvas J-V a oscuras para diferentes concentraciones de F.

Estos defectos podrían asistir al tunelamiento de los portadores en la barrera [158], provocando de este modo un aumento en la corriente de saturación. La medición de las curvas J-V arroja información sobre el tipo de juntura que se ha obtenido con la deposición del TCO sobre el semiconductor utilizado.

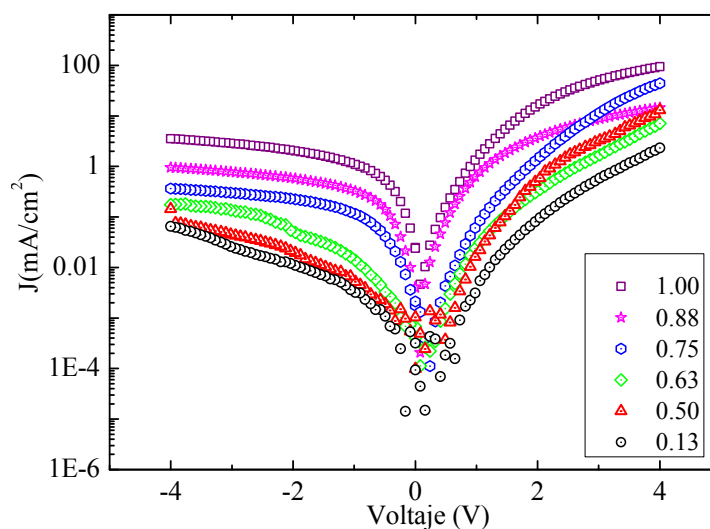


Figura 5.9: Curvas J-V iluminadas para diferentes concentraciones de F en la estructura del SnO<sub>2</sub>

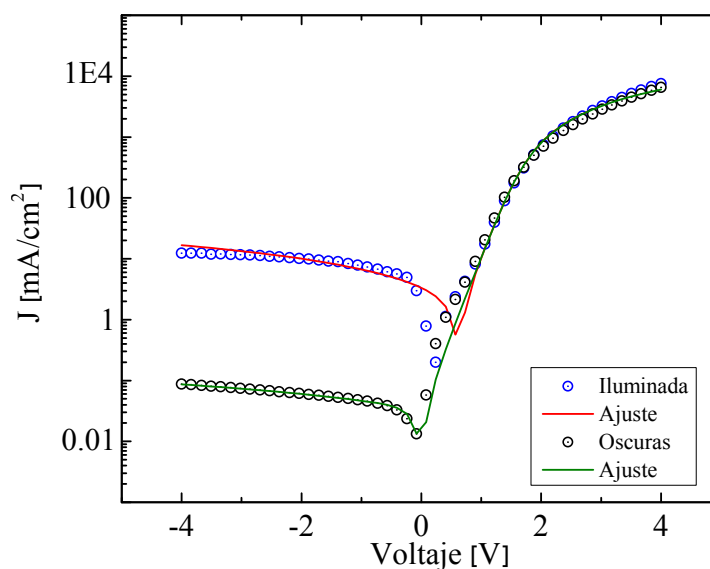
Los parámetros importantes que surgen de la caracterización del diodo son la resistencia en serie  $R_s$ , resistencia en paralelo  $R_p$  y el factor de idealidad  $n$ . A través del

## 5. Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico

análisis de estos valores es posible optimizar las condiciones más apropiadas para depositar el óxido sobre el semiconductor poroso y de este modo lograr mejorar la calidad del diodo. Existen diversos modelos que permiten ajustar la curva J–V del dispositivo. Un modelo relativamente simple es el que se expresa matemáticamente con la ecuación 5.4 [158]. Este se utilizó debido a que el comportamiento observado experimentalmente, es del tipo diodo simple.

$$I = I_l - I_o \left[ \exp \left( \frac{q(V + IRs)}{nK_B T} - 1 \right) \right] - \frac{V + IRs}{Rp} \quad (5.4)$$

En este modelo los parámetros libres para el ajuste son la resistencia en serie  $R_s$ , resistencia en paralelo  $R_p$  y el factor de idealidad  $n$ ,  $I_o$  representa la corriente de saturación inversa,  $I_l$  corriente de iluminación,  $V$  es el voltaje aplicado,  $K$  es la constante de Boltzmann,  $q$  es la carga del electron y  $T$  es la temperatura del sistema. La Figura 5.10 muestra un ajuste típico sobre los datos obtenidos experimentalmente. En la Figura 5.10 se presentan los ajustes realizados sobre los datos experimentales para los dispositivos que fueron medidos a oscuras e iluminados con una lámpara dicróica, utilizando la ecuación 5.4.



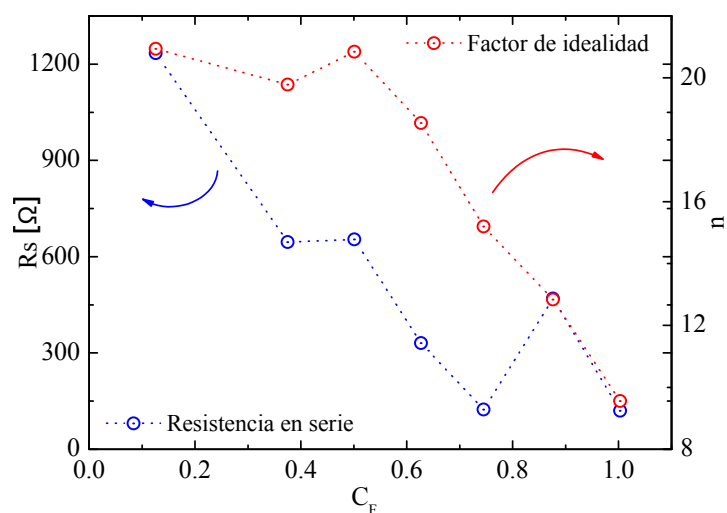
**Figura 5.10:** Curvas J–V iluminada para diferentes concentraciones de F en la estructura del SnO<sub>2</sub>. En esta se logra observar el aumento de la fotocorriente cerca de 2 ordenes de magnitud para una muestra de SP/SnO<sub>2</sub> dopada con 1.003 (16%) de F.

La corriente fue graficada en forma logarítmica para apreciar mejor los cambios de corriente para voltajes negativos. Para estos voltajes se observa un comportamiento

## 5. Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico

rectificante en la curva a oscuras y después el crecimiento exponencial típico de las uniones  $PN$  para voltajes positivos. Se observa un buen ajuste a través del uso del modelo de diodo simple. De la misma manera se muestra la curva característica  $J-V$  para la muestra cuando es iluminada. En esta el ajuste no es tan bueno como se observó para la muestra a oscuras. Esto debido a que la muestra al ser tratada durante su síntesis con HTBA, formó una pequeña capa de óxido ( $SiO_2$ ) interfacial que al contactar con el TCO, forma un segundo diodo del tipo MIS [159] y por ende el comportamiento eléctrico tiende a ser diferente, y este es evidente cuando el dispositivo es iluminado. Este efecto será tratado de manera más profunda en el capítulo posterior, cuando se presenten las heterojunturas de  $SP/SiO_2/SnO_2$  obtenidas por spray pirólisis.

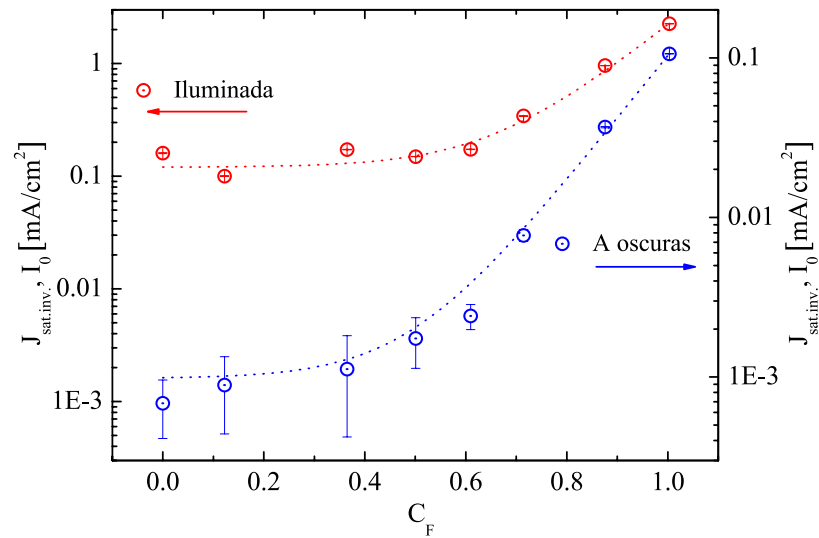
Los resultados obtenidos para el factor de idealidad  $n$  a través de la optimización de los datos experimentales con el modelo de diodo representado en la ecuación 5.4 oscilan entre 20 y 9 para menores y mayores concentraciones de F respectivamente (ver Figura 5.11). Aunque los valores de idealidad  $n$  en nuestras junturas son un poco elevados, estos son comparables con los reportados por *H. Paul Maruska et al.* [160], quienes justifican que para este tipo de dispositivos es factible obtener  $n > 2$ . Este comportamiento puede ser atribuido a la poca cantidad de material que hace parte de la capa  $n$  ( $SnO_2:F$ ), ya que permite que en algunas zonas la interacción semiconductor/TCO sea nula, y por ende la juntura no sea efectiva a lo largo de la interfase.



**Figura 5.11:** Resistencia en serie y factor de idealidad en función de la concentración de F ( $C_F$ ).

Para tratar de reducir el factor de idealidad o mejor dicho la adhesión del material conductor al semiconductor, es necesario implementar otro tipo de técnica que per-

mita mayor cubrimiento y defina mejor una interfase a lo largo de la superficie de la heteroestructura. La concentración de F en el óxido afecta la resistencia eléctrica del material, lo cual se manifiesta en un cambio de la resistencia en serie del dispositivo ( $R_s$ ). A través de los ajustes de las curvas J-V, los valores obtenidos de  $R_s$  para concentraciones de F que van de 0 a 1 respecto al átomo de Sn en solución, varían entre 1.2 k $\Omega$  y 115  $\Omega$ . Algunos de estos valores son relativamente elevados si se los compara con los obtenidos por *C. Anderson et al.* [161].



**Figura 5.12:** Corriente de saturación inversa obtenida del ajuste teórico de las curvas J-V experimentales. Esta gráfica muestra el logaritmo de la corriente para las curvas a oscuras (azul) e iluminadas (roja) en función de la F ( $C_F$ ). Las líneas punteadas sirven como guía para detallar mejor la tendencia de los datos experimentales.

La  $R_s$  puede depender de la resistencia al transporte de los portadores (electrones) a través de la interfase formada entre las paredes de los poros y el óxido conductor. Este comportamiento se atribuye al aumento de la concentración de F en la solución madre, provocando la efectiva incorporación del Flúor a la red (como se presentó anteriormente en la subsección de caracterización estructural) generando centros activos de dopado. Como consecuencia de este proceso se espera que la barrera entre ambos materiales disminuya en gran medida. La manifestación de este fenómeno se puede ver en el aumento de la corriente de saturación inversa.

Este es un parámetro que debe controlarse a efectos de optimizar las características del material. Los valores obtenidos en nuestro caso se presentan en la Figura 5.12 en función de la concentración de F. Se observa como al aumentar la concentración

## **5. Heterojunturas SP/SnO<sub>2</sub> por baño químico**

---

del dopante en la red cristalina del SnO<sub>2</sub>, la corriente se incrementa tanto para las mediciones realizadas a oscuras como para las que se realizaron bajo iluminación.



## Capítulo 6

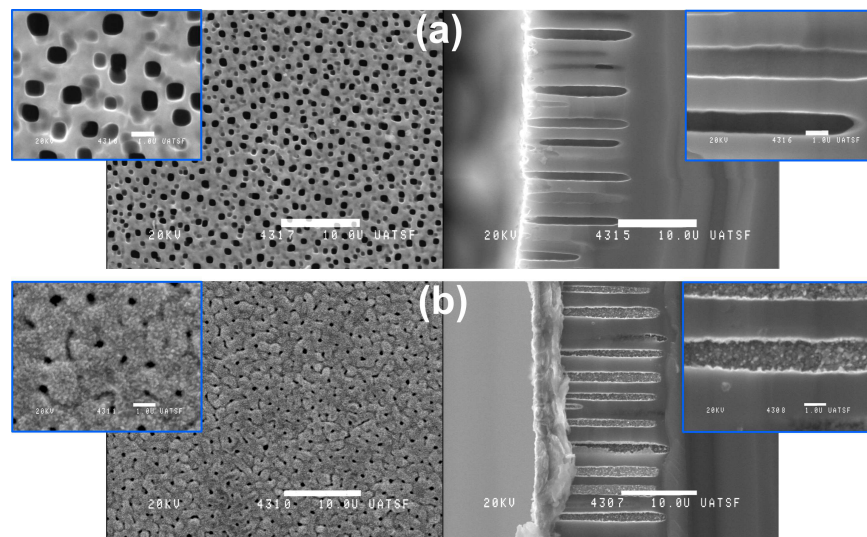
# Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

En la sección anterior se estudiaron las propiedades estructurales y eléctricas de las heteroestructuras de c-Si/SP/SnO<sub>2</sub> obtenidas por anodizado electroquímico de un sustrato de silicio y deposición de SnO<sub>2</sub> por medio de la vía húmeda, utilizando la técnica de baño químico para la inserción del precursor de Sn(IV). Con la técnica de baño químico se obtuvieron heterojunturas PN, con comportamientos tipo diodo, pero con bajos niveles de cubrimiento sobre la superficie del SP. Por consiguiente, se implementó el cubrimiento de los sustrato de silicio macroporoso a través de la técnica de spray pirólisis, ya que con esta metodología se obtienen cubrimientos totales de cualquier tipo de superficie, en cortos tiempos y con temperaturas relativamente bajas. Además como se observó en el capítulo 4, la técnica permite la obtención de películas cristalinas de TCO con alta transmitancia y excelentes propiedades eléctricas. En este capítulo se estudia el efecto de la penetración del SnO<sub>2</sub>:F en los sustratos de SP, también se estudió como influye la oxidación del sustrato de SP sobre las propiedades eléctricas de las heterojunturas formadas. Puesto que hay indicios de que capas interfaciales de óxido de silicio generan una pasivación de la estructura, resultando en una mejora de las propiedades eléctricas del dispositivo final. A través de estos análisis se propuso un modelo que describe el comportamiento de las heterojunturas y permite la caracterización de los parámetros eléctricos que gobiernan el transporte en esta configuración.

### 6.1 Silicio macroporoso/SnO<sub>2</sub>:F

Estas estructuras fueron obtenidas a través de la deposición de SnO<sub>2</sub>:F sobre los sustratos de silicio macroporoso que se fabricaron a través del anodizado de sustratos de silicio cristalino, como se describió en la parte experimental de la sección 3.1. Para estas heterojunturas el sustrato de c-Si tiene una resistividad de 10–20 Ωcm. Los parámetros de deposición utilizados durante el spray fueron seleccionados con el fin de obtener capas conductoras sobre la superficie del sustrato poroso. Estas capas tienen las propiedades eléctricas que fueron analizadas en el capítulo 4. Particularmente para este análisis se utilizó un tiempo de deposición de 20 minutos, el cual provee aproximadamente un espesor de 900 nm de SnO<sub>2</sub>:F (Este espesor aplica para los resultados que se muestran en la Figura 6.1).

La Figura 6.1 muestra la secciones transversal y superficie de dos tipos de sustratos de silicio macroporoso, uno sin ningún tratamiento de recubrimiento, y el otro con un depósito de SnO<sub>2</sub>:F realizado por spray pirólisis.



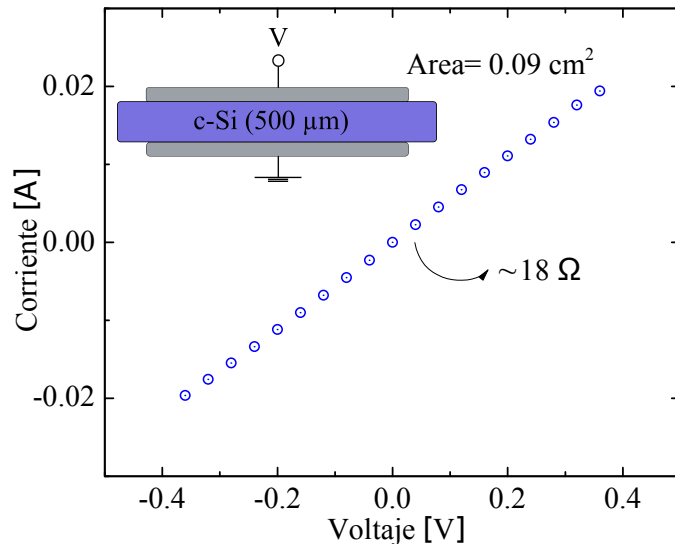
**Figura 6.1:** Imágenes SEM, de (a) sin depósito de SnO<sub>2</sub>:F y (b) con depósito de SnO<sub>2</sub>:F. Las barras blancas corresponden a 10 μm y 1 μm para el zoom. Imágenes de la superficie se muestran a la izquierda y del perfil a la derecha.

La Figura 6.1–(a) muestra una capa uniforme de 15 μm de silicio macroporoso, que fue obtenido por anodizado electroquímico de un sustrato de c-Si. En ésta claramente se observa la profundidad, diámetro y homogeneidad del poro, el cual está libre de SnO<sub>2</sub>:F. Por otro lado la Figura 6.1–(b) presenta la superficie e interior del poro cubierto por el depósito de SnO<sub>2</sub>:F. El proceso de spray tiende a la formación de cristales

de SnO<sub>2</sub>:F sobre la superficie externa y en el interior del poro, generando tamaños de cristal del orden de 80–120 nm. Estas partículas están presentes sobre toda la superficie y en el interior de la matriz porosa. Al comparar la imagen de la Figura 6.1–(b) con la obtenida en el capítulo 5 (Figura 5.1–(a) y (b)), se puede observar que el llenado con spray es mucho más eficiente que el realizado a través del baño químico, tanto sin HTBA como con HTBA. Por lo tanto, el área de contacto en la interfase semiconductor/óxido transparente es mayor en las heterojunturas obtenidas por medio de la técnica de spray pirólisis. Una vez verificado esto y confirmado que la superficie del silicio macroporoso está totalmente cubierta con los nano-cristales de SnO<sub>2</sub>:F (ver Figura 6.1–(b) izquierda), se puede asegurar que al obtener información sobre las propiedades eléctricas, los procesos de transporte se originarán en la interfase SP/SnO<sub>2</sub>:F y no será un falso contacto, por el deficiente llenado de los poros como se discutió en el capítulo 5.

### 6.1.1 Propiedades eléctricas, características J–V

Después de analizar la alta eficiencia de llenado que tiene el método de rociado pirólitico sobre la superficie porosa del silicio macroporoso, se procedió a la caracterización eléctrica de la heteroestructura utilizando la configuración tipo sandwich, para obtener el registro de la corriente en función del voltaje aplicado (se utilizó el montaje que se describió en la Figura 3.28 de la sección 3.6).

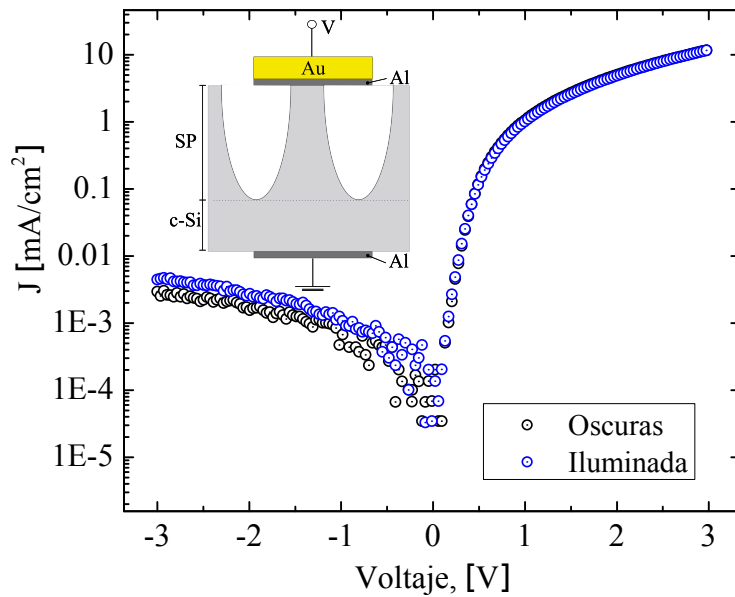


**Figura 6.2:** Característica I(V) de un sustrato de c-Si tipo p, con contactos óhmicos de aluminio en ambas caras. Depositado a una temperatura de 360°C.

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

Para dar una idea de la contribución de cada componente en la heteroestructura de c-Si/SP/SnO<sub>2</sub>, se caracterizó eléctricamente cada capa. En la Figura 6.2, se muestra la curva I(V) de un sustrato de c-Si dopado con Boro y que posee una resistividad de 10-20 Ωcm. La deposición de los contactos en alta temperatura se realiza con el esquema de evaporación que se describió en la Figura 3.6 de la sección 3.6, con el fin de conseguir contactos óhmicos, y así descartar cualquier tipo de rectificación con el contacto de aluminio. Como puede verse en la Figura 6.2 los depósitos de aluminio resultan en contactos óhmicos.

En la Figura 6.3 se muestra la curva J-V de la heterojuntura de c-Si/SP con sus respectivos contactos de aluminio evaporado en la parte frontal (temperatura ambiente) y trasera (a 360°C para formar contacto óhmico. Ver Figura 6.2) como se detalla en el inserto de la misma figura.



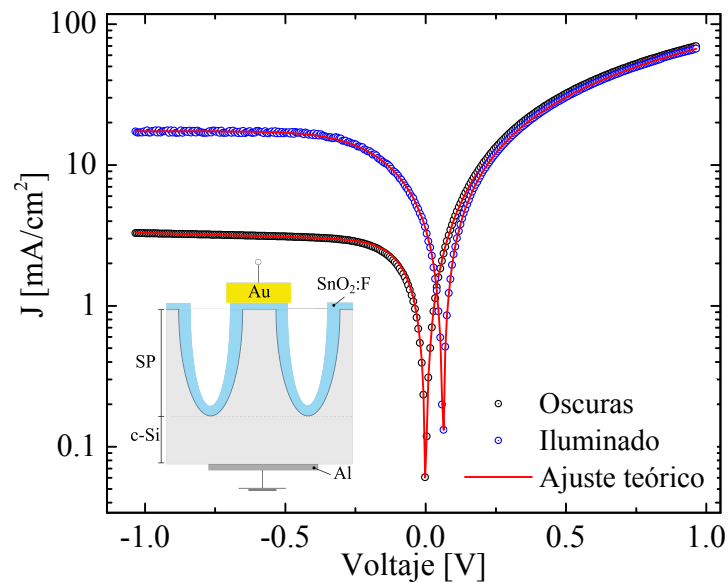
**Figura 6.3:** Característica J-V de la heterojuntura c-Si/SP, en condiciones de oscuridad e iluminada. La curva medida a oscuras presenta un comportamiento rectificante en voltajes negativos, similar al diodo convencional. Cuando está iluminada con una potencia de 110 mW/cm<sup>2</sup>. No se observa fotogeneración alguna y tampoco efecto fotoeléctrico.

El voltaje fué aplicado entre el pin recubierto de oro (ver Figura 3.28) y el contacto trasero de aluminio. Los dispositivos con esta configuración normalmente presentan una rectificación de la corriente para voltajes negativos, debido a la formación de una barrera en la interfase de la heterojuntura. El mecanismo de transporte asociado a este comportamiento se asemeja al encontrado en heterojunturas PN [12]. En nuestro

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

caso, el factor de rectificación de esta juntura es de aproximadamente 1000 para  $\mp 1$  V. Cuando ésta es iluminada se observa una muy baja generación de portadores para voltajes negativos.

Posterior a la caracterización eléctrica del silicio macroporoso y después de haber confirmado la penetración del SnO<sub>2</sub>:F al interior de la matriz porosa, se realizaron mediciones de corriente en función del voltaje para la heterojuntura de c-Si/SP SnO<sub>2</sub>:F, obteniendo un comportamiento similar al de una celda solar (heterojuntura *PN*), en donde la relación de rectificación es de 20 en  $\mp 1$  V. Cuando ésta heterojuntura se ilumina, genera un efecto fotovoltaico y la corriente en reversa aumenta considerablemente (ver Figura 6.4). El valor de voltaje de corto circuito es de 70 mV y la corriente de corto circuito alcanza los 5 mA/cm<sup>2</sup> cuando es iluminada con una potencia de 110 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura 6.4:** Característica J-V de la heterojuntura c-Si/SP/SnO<sub>2</sub>:F, en condiciones de oscuridad e iluminada. La curva medida a oscuras presenta un comportamiento rectificante en voltajes negativos, similar al diodo convencional. Cuando ésta es iluminada con una potencia de 110 mW/cm<sup>2</sup> genera un efecto fotovoltaico con un valor de voltaje de circuito abierto de 70 mV y una corriente de corto circuito de 5 mA/cm<sup>2</sup>. También se muestran los ajustes realizados sobre los datos experimentales.

Los resultados experimentales de la corriente en función del voltaje analizados en las Figuras 6.3 y 6.4, fueron ajustados con un modelo teórico de un diodo simple, que fué presentado en la ecuación 5.4. Ya que este reproduce bien los datos experimentales [7, 158]. Como resultado se obtienen los parámetros característicos, tales como la

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

resistencia en serie  $R_s$ , la corriente de saturación inversa  $I_0$ , el factor de idealidad  $n$  y la corriente de fotogeneración  $I_L$ . Estos parámetros se obtienen inicialmente ajustando los valores a oscuras y luego se utilizan como semilla para el ajuste en condiciones de iluminación. Aunque estas curvas ajustan bien con el modelo de un solo diodo, ambos resultados a oscuras e iluminados sufren diferencias en los resultados de los parámetros de ajuste, cuando se pasa de una situación a otra. Los resultados de estos ajustes para los dispositivos en condiciones de oscuridad e iluminados se muestran en la tabla 6.1.

c-Si/SP	$I_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_s$ (Ω)	$R_p$ (Ω)	$n$	$I_L$ (mA/cm <sup>2</sup> )
<i>oscuras</i>	$3 \times 10^{-4}$	830	$2.7 \times 10^6$	2.83	0
c-Si/SP/ SnO <sub>2</sub> :F	$I_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_s$ (Ω)	$R_p$ (Ω)	$n$	$I_L$ (mA/cm <sup>2</sup> )
<i>oscuras</i>	2.9	35.4	$4 \times 10^4$	1.8	0
<i>iluminada</i>	9.33	37	$3.5 \times 10^4$	3.93	10.5

**Tabla 6.1:** Resultados de los ajustes realizados sobre las curvas experimentales para los dos diodos fabricados. Uno el de c-Si/SP en donde no hay efecto fotoeléctrico. Y el otro dispositivo de c-Si/SP/ SnO<sub>2</sub>:F, el cual presenta un voltaje de corto circuito de 70 mV. Estos parámetros fueron obtenidos con la ecuación 5.4

Por consiguiente, estas diferencias en los resultados del ajuste teórico (diferencias entre condiciones de oscuridad total e iluminado) nos alerta de que a pesar de que el ajuste es bueno, el modelo es incorrecto (modelo de un solo diodo 5.4) y esto es lo que nos motiva a estudiar otras configuraciones experimentales y por ende modelos teóricos más complejos.

## 6.2 Efecto de la oxidación del sustrato de SP

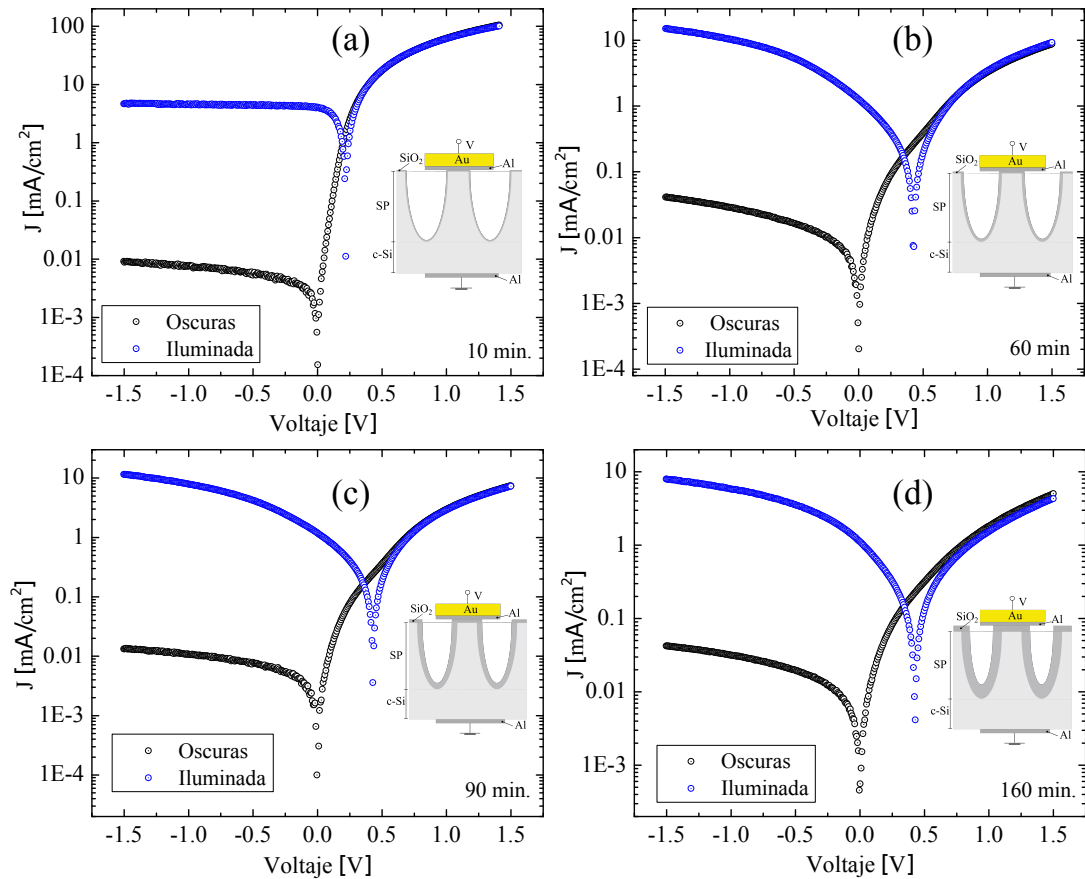
En esta sección se estudiará el efecto que produce una capa de SiO<sub>x</sub> (Óxidos de Silicio no estequiométricos) en la interfase del SP/SnO<sub>2</sub>:F. Para esto se estudió inicialmente el sistema c-Si/SP/SiO<sub>x</sub> y conectado con depósitos de aluminio para cerrar el circuito (Estos depósitos de aluminio no llenan el poro. Esto se confirmó a través de imágenes de MO). De esta manera analizamos el efecto que tiene el SiO<sub>x</sub> cuando forma parte de la heteroestructura.

### 6.2.1 Heteroestructuras de c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>

El análisis que se muestra en esta subsección se centró en muestras de SP que fueron oxidadas con diferentes tiempos de oxidación. Sobre estas se realizó un contacto fron-

## 6. Heterojuntas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

tal de aluminio evaporado a temperatura ambiente, que permite cerrar el circuito con el pin recubierto de oro. En la Figura 6.5 se muestran diferentes curvas de corriente en función del voltaje aplicado, para heterojuntas de c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/Al. Esta capa de SiO<sub>x</sub> fue generada por medio de un horno RTA que posee lámparas que irradian mayoritariamente en el infrarrojo. La rampa de temperatura que se utilizó, se modificó con respecto a la que se detalló en la sección experimental (La diferencia está en el tiempo de la segunda rampa del proceso. Ver Figura 3.6(b)). Ésta se realizó con una variación en el tiempo del segundo recocido que fue de 10 min, 60 min, 90 min y 160 min, con el objetivo de analizar el efecto del óxido sobre las propiedades eléctricas de la heterojuntura de c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/Al.



**Figura 6.5:** Características J-V de la heterojuntura c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>, en condiciones de oscuridad e iluminada. Se muestran 4 curvas que son el resultado de 4 tiempos de oxidación de los sustratos de SP. Estos fueron realizados en un horno RTA como el que se describió en la sección de técnicas experimentales. Usando tiempos de oxidación de: (a) 10 min, (b) 60 min, (c) 90 min y (d) 160 min.

Al comparar la curvas J-V a oscuras e iluminada de la Figura 6.3 con las que se

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

obtuvieron en la Figura 6.5, notamos que la presencia del SiO<sub>x</sub> incrementa notoriamente la generación de portadores bajo iluminación cuando el dispositivo es polarizado con voltaje negativo. Este efecto se observa para los 4 tiempos de oxidación que se utilizaron, y el cambio que se observa al iluminar es de 3 ordenes de magnitud. Por consiguiente esta pequeña capa de SiO<sub>x</sub> permite un aumento en la corriente cuando el dispositivo es iluminado. Lo que es coherente ya que inhibe los procesos de recombinación que normalmente se presentan en la interfase de estas estructuras.

Durante el proceso de obtención de los sustratos porosos, estos adquieren terminaciones de hidrógeno y una superficie con enlaces colgantes (Dangling bonds) en donde los portadores generados por la iluminación suelen recombinarse. Por lo tanto al oxidar estas interfases generamos una pasivación de la superficie, que es menos propensa a generar centros de recombinación y por ende el aumento de la corriente fotogenerada [162]. Como se muestra en la Figura 6.5, al aumentar el tiempo de oxidación del sustrato poroso, la curva J–V pierde su forma característica, en este caso la rectificación en voltajes inversos se pierde ya que la pendiente de la curva aumenta considerablemente con el espesor del SiO<sub>x</sub>. Por consiguiente, la resistencia en paralelo de los dispositivos con tiempos de 60 min, 90 min, y 160 min presentan una degradación.

Tiempo de oxidación	V <sub>oc</sub> (mV)	I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
<i>0 min</i>	70	$1.36 \times 10^{-4}$
<i>10 min</i>	219	4.08
<i>60 min</i>	420	1.25
<i>90 min</i>	429	1.18
<i>160 min</i>	430	1.11

**Tabla 6.2:** Valores de voltajes y corrientes de corto circuito, generados por el efecto fotoeléctrico en los dispositivo de c–Si/SP/SiO<sub>2</sub> en función del tiempo de oxidación.

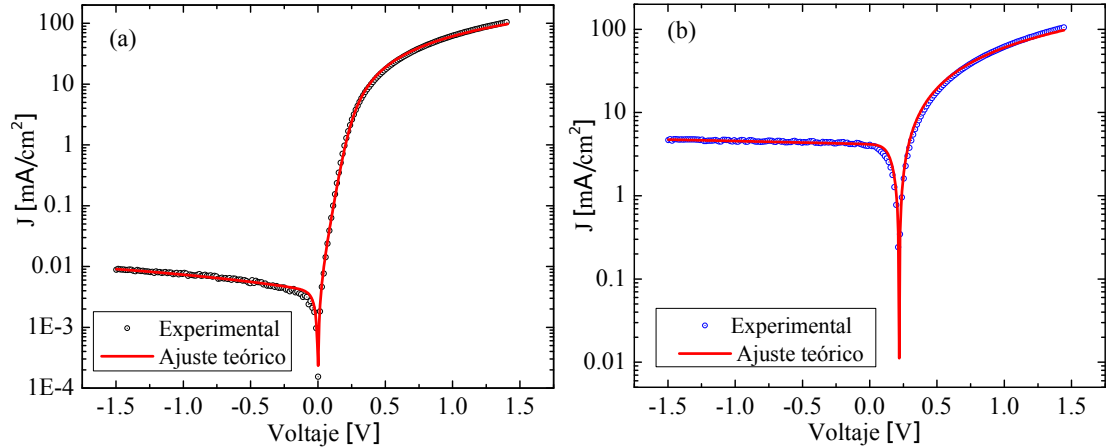
En la tabla 6.2 se muestran los valores de corriente de corto circuito y voltajes de corto circuito de las heterojunturas de c–Si/SP/SiO<sub>x</sub> fabricadas con diferentes espesores de SiO<sub>2</sub>. De estos valores podemos destacar los de la heterojuntura de c–Si/SP/SiO<sub>x</sub> con un tiempo de oxidación de 10 minutos. Ésta posee valores muy bajos en la I<sub>sc</sub> con respecto a los dispositivos fotovoltaicos que se han reportado a base de silicio poroso por otros autores, que han reportado voltajes de corto circuito de 492 mV y corrientes de corto circuito de 33.6 mA/cm<sup>2</sup> [163].

En función de los resultados obtenidos con la variación de la capa de SiO<sub>2</sub>, se utiliza



## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

el modelo de un solo diodo para tratar de ajustar los datos experimentales y así obtener los parámetros que conforman la ecuación del diodo (ecuación 5.4).



**Figura 6.6:** Características J-V de la heterojuntura c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>, en condiciones de oscuridad (a) e iluminada (b). Esta curva corresponde a un tiempo de oxidación de 10 minutos en el horno RTA. La curva a oscuras (a) presenta un comportamiento rectificante en voltajes inversos, similar al diodo convencional. Cuando es iluminada (b) genera un efecto foto-voltaico con un  $V_{oc}$  de 219 mV y una  $I_{sc}$  de 4.08 mA/cm<sup>2</sup>. En ambos casos también se incluye el ajuste realizado con el modelo de diodo simple.

Los resultados de estos ajustes para la muestra que fué oxidada durante 10 minutos se muestra en la Figura 6.6, en donde podemos ver que los datos experimentales ajustan fielmente a la curva del ajuste teórico. Los parámetros que se obtiene de este ajuste para cuando la curva J-V es caracterizada a oscuras, son:  $n = 1.35$ ,  $I_0 = 7.2 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ ,  $R_s = 54.03 \Omega$  y  $R_p = 1.4 \times 10^6 \Omega$ . Por otro lado los parámetros del dispositivo iluminado con una intensidad de luz de  $110 \text{ mW/cm}^2$  son:  $n = 1.25$ ,  $I_L = 4.50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $I_0 = 4.733 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ ,  $R_s = 57 \Omega$ ,  $R_p = 1.3 \times 10^4 \Omega$ .

Si utilizamos el mismo modelo para ajustar las curvas de 60 min, 90 min y 160 minutos, el resultado no es muy satisfactorio. Aunque las curvas J-V a oscuras ajustan perfectamente con el modelo de diodo simple, al utilizar este modelo para el caso en donde los dispositivos son iluminados, las curvas no se ajustan debido a la gran pendiente que posee la curva J-V para voltajes inversos (ver Figura 6.5).

A continuación se estudia el efecto del SiO<sub>x</sub> previo al depósito de SnO<sub>2</sub>:F con el método de spray pirólisis.

### 6.2.2 Heteroestructuras de c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F

Siguiendo la tendencia de los resultados que se obtuvieron con la variación del espesor de SiO<sub>x</sub> en el sustrato de silicio macroporoso se realizó una serie de muestras en donde

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

---

se modificó el tiempo de oxidación del sustrato poroso. Estos tiempos oscilaron entre 0 y 160 minutos, y fue realizado en un horno RTA con la rampa que se mencionó y describió en la Figura 3.6 de la sección 3.2.

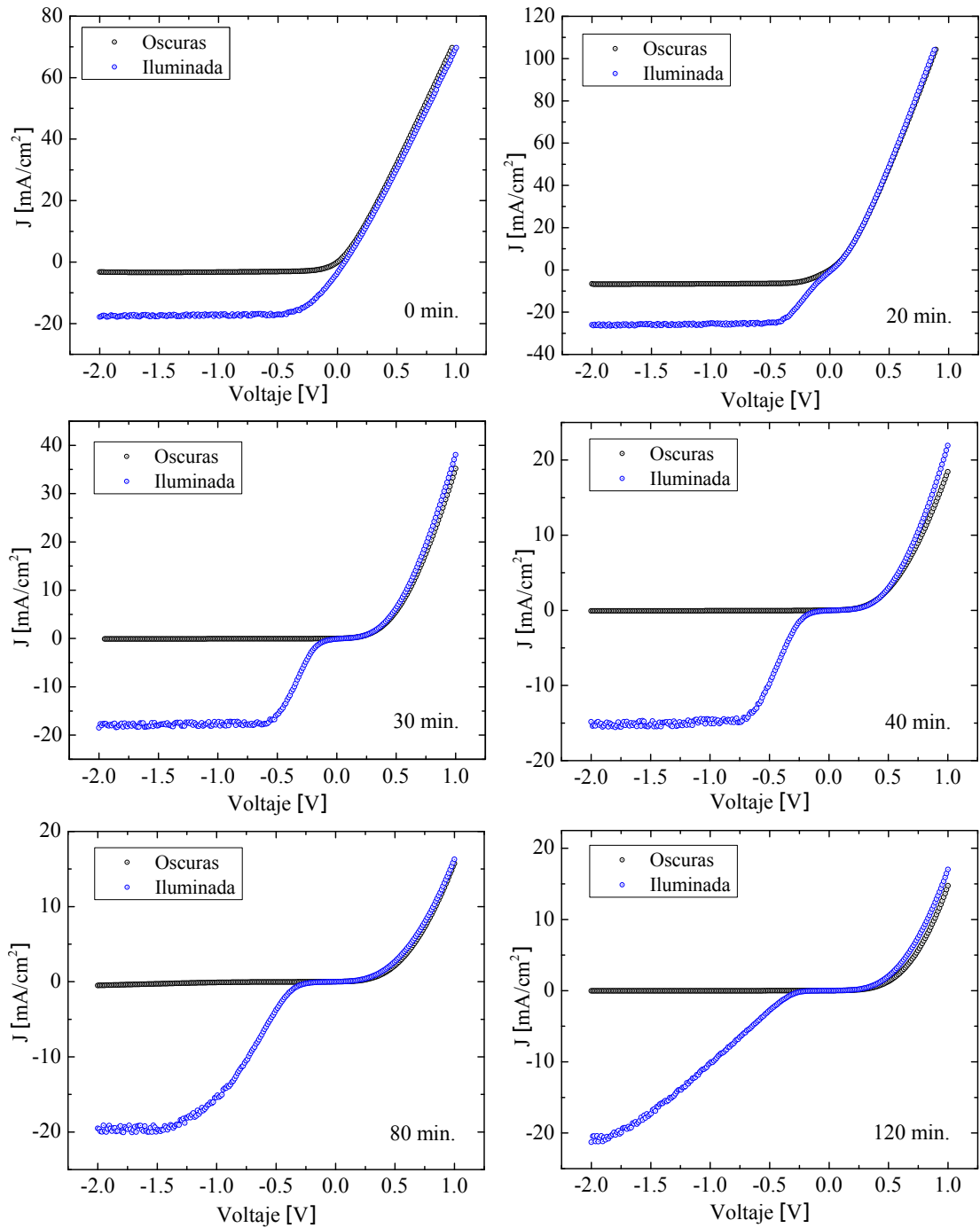
Una vez oxidado el sustrato poroso, se procedió a la deposición del contacto de SnO<sub>2</sub>:F por medio de la técnica de spray pirólisis (ver subsección 3.2.2) con un tiempo de 20 minutos para todas las muestras y fijando la temperatura en 380°C, la cual se optimizó para obtener una estructura conductora y transparente sobre el sustrato de SP. En la Figura 6.7 se muestran las curvas J–V de las heterojunturas con la capa de óxido interfacial que se realizaron con diferentes tiempos de oxidación en RTA. Estas curvas se adquirieron a oscuras e iluminadas, aplicando un voltaje entre el contacto trasero de aluminio y el pin de oro apoyado sobre la capa conductora de SnO<sub>2</sub>:F, como se describió en sección 3.6.2. Cabe mencionar que la curva etiquetada con 0 min en la Figura 6.7, es la misma que se presentó en la 6.4 y en donde claramente vemos que la ausencia del SiO<sub>x</sub> (crecido intencionalmente), permite la formación de una heterojuntura tipo PN. Cabe destacar que estas curvas se muestran en escala lineal para poder apreciar el desdoblamiento de la corriente en función del voltaje para polarizaciones inversas.

El comportamiento de la curva J–V del dispositivo sin SiO<sub>x</sub> se describió con el modelo de un diodo simple. Obteniendo los valores característicos de una heterojuntura PN y que fueron presentados en la tabla 6.1. En estas curvas J–V se puede observar que las mediciones a oscuras, presentan una alta rectificación y el comportamiento rectificante para polarizaciones negativas se puede analizar como el de un diodo convencional [7].

Por otro lado, se observa cómo la corriente es significativamente modificada por la iluminación cuando el dispositivo es sometido a voltajes negativos. Presentando un desdoblamiento de la corriente con el incremento del espesor del SiO<sub>x</sub>. Por consiguiente, este efecto de la corriente cuando el dispositivo es iluminado con una intensidad de luz de 110 mW/cm<sup>2</sup> no se puede describir bien con un modelo de diodo simple como el que se ha utilizado hasta el momento.

Normalmente en un diodo simple toda la curva J–V baja cuando es iluminada, en cambio las curvas de los dispositivos que fueron oxidados, solo lo hacen para  $V < 0$ . Estos comportamientos sobre voltajes negativos, son similares a los observados en dispositivos basados en ZnO/Si [163, 164]. En donde este efecto es atribuido a una capa de SiO<sub>2</sub> nativo en la interfase ZnO/Si y que actúa como una doble barrera Schottky. Por lo general las especies oxidadas de silicio que se presentan en estas interfases durante el proceso de síntesis son: Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>O, y SiO<sub>2</sub> [162], cada una en porcentajes diferentes.

## 6. Heterojuntas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis



**Figura 6.7:** Características J-V de las heterojuntas c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F, en condiciones de oscuridad e iluminada. Estas curvas fueron obtenidas a través de la deposición del SnO<sub>2</sub>:F durante 20 minutos, por medio de la técnica de spray pirólisis, con una temperatura de 380°C. La diferencia entre las curvas es la capa interfacial de SiO<sub>x</sub>, crecida intencionalmente durante tiempos de 20 min, 30 min, 40 min, 80 min y 160 min, utilizando un horno RTA.

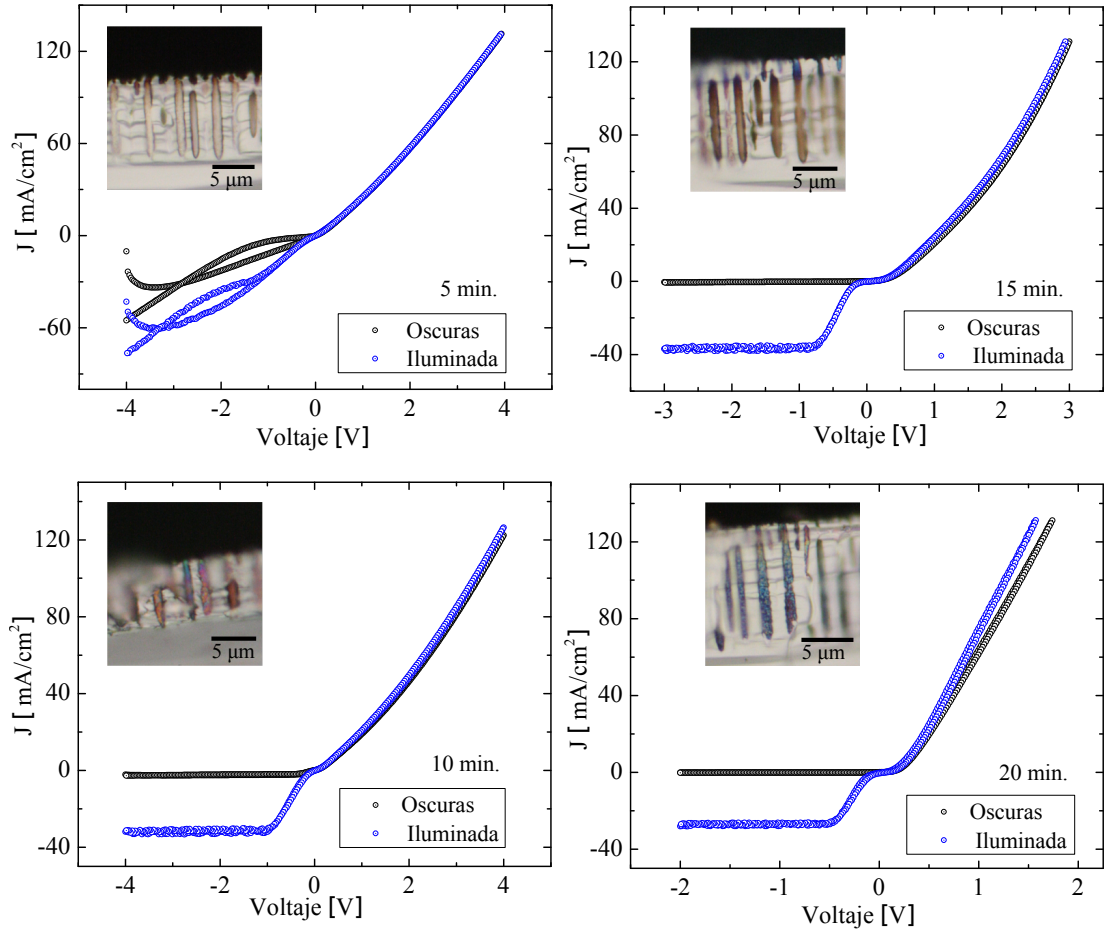
Entonces, cuando se mencione la presencia de óxido de silicio, éste se etiquetará como SiO<sub>x</sub> ya que no se identificó que tipo de óxido es el que se está formando en nuestras interfaces. Si se observa en detalle la corriente para voltajes positivos, ésta no se modifica con la iluminación y es similar a las obtenidas para la heterojuntura de c-Si/SP/SnO<sub>2</sub>:F sin óxido que se presentó en la Figura 6.7.

### 6.3 Efecto del espesor de SnO<sub>2</sub>:F

Otro parámetro que es sensible sobre las curvas de J-V es el espesor de la capa de SnO<sub>2</sub>:F, ya que la homogeneidad del contacto (interfase SP/SnO<sub>2</sub>:F) es la que determina la formación de la heterojuntura y por ende el comportamiento eléctrico correspondiente. Para observar el efecto del espesor de la capa de SnO<sub>2</sub>:F, se fabricó una serie de muestras con diferentes tiempos de deposición de SnO<sub>2</sub>:F en 5 min, 10 min, 15 min y 20 min. Para el análisis de estas estructuras, se mantuvo fijo el tiempo de oxidación de la capa interfacial de SiO<sub>x</sub> en 30 minutos. En la Figura 6.8 se observa el cambio de las propiedades eléctricas (curva J-V) a medida que el espesor del SnO<sub>2</sub>:F varía desde 5 min hasta 20 min. Resaltamos el hecho de que el espesor es proporcional al tiempo de deposición en estos procesos de deposición por spray pirólisis, en el caso de los depósitos de SnO<sub>2</sub>:F realizados a 380°C la tasa de deposición es de 160 ± 8 nm/min. Las deformaciones que poseen las curvas J-V a medida que se aumenta el espesor de SnO<sub>2</sub>:F, se relacionan con los insertos que se detallan para cada curva. Donde cada inserto corresponde a la imagen de MO tomada sobre el perfil de cada una de las muestras de SnO<sub>2</sub>:F, para los diferentes tiempos de deposición.

La muestra obtenida con 5 min de deposición posee un leve cambio de color en la superficie del poro y a lo largo del mismo (ver Figura 6.8). La correspondiente curva J-V es un poco atípica ya que para voltajes en reversa se observa una rectificación muy baja con respecto a las curvas obtenidas para 10 minutos en adelante (se observan varias curvas, ya que el proceso de medición se realiza ida y vuelta, o sea que son dos adquisiciones sucesivas de la corriente en función del voltaje aplicado). Al aumentar el tiempo de deposición a 10 minutos, se observa un mayor contraste de color en la matriz porosa. Asumimos que esto se debe al aumento de material conductor al interior del poro, permitiendo que se forme una interfase semiconductor/TCO. Generando de esta manera una juntura con la superficie del SP oxidado y por consiguiente el comportamiento rectificante para voltajes negativos en condiciones de oscuridad. Cuando es iluminada, se observa el desdoblamiento atribuido a la capa de óxido en la interfase del SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F.

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis



**Figura 6.8:** Características J-V de las heterojunturas c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F, en condiciones de oscuridad e iluminada. Éstas curvas corresponden a una serie de heteroestructuras sintetizadas con diferentes tiempos de deposición de SnO<sub>2</sub>:F por medio de la técnica de spray pirólisis, con una temperatura de 380°C. El tiempo de deposición varió entre 5 min y 20 min y se indica el valor en cada curva.

Aumentando la cantidad de SnO<sub>2</sub>:F en el interior del poro (como se observa en los insertos de las curvas J-V de 10, 15 y 20 minutos), claramente se presenta un cubrimiento total de la superficie del poro para el tiempo de 20 min, y por ende la curva J-V presenta la forma típica del diodo PN en condiciones de oscuridad.

Al observar las curvas adquiridas bajo iluminación, se presenta que para los tiempos de 10, 15 y 20 minutos la fotogeneración es mayor, además observamos el desdoblamiento de la corriente que se analizó en las estructuras oxidadas de la Figura 6.7.

El hecho de que la curva J-V de la muestra con 5 minutos de deposición no presente la forma característica que venimos analizando, puede ser atribuida a la escasa presencia de SnO<sub>2</sub>:F al interior del poro. Por ende la contribución a la formación de

una interfase semiconductor/SiO<sub>x</sub>/FTO es muy poco probable.

Después de realizar estas descripciones sobre el efecto que tiene una capa de SiO<sub>x</sub> en la interfase de la heterojuntura de SP/SnO<sub>2</sub>:F y el efecto del espesor de la capa de SnO<sub>2</sub>:F, se realiza la propuesta de un modelo que permita describir los procesos de transporte que gobiernan estas estructuras oxidadas.

### 6.4 Dependencia de la corriente con la intensidad de luz

En esta sección se detalla el proceso realizado para la obtención de un modelo físico que describe las propiedades eléctricas de los dispositivos que se analizaron a lo largo de este capítulo. En la sección 6.2 se trató el efecto de una capa interfacial de SiO<sub>x</sub> sobre las propiedades eléctricas del dispositivo c-Si/SP/SnO<sub>2</sub>:F. La influencia de ésta capa de óxido de silicio se marcaba principalmente en la corriente fotogenerada cuando un voltaje negativo era aplicado. Por consiguiente aquí se tratará el fenómeno físico involucrado en las propiedades de transporte de los dispositivos fabricados.

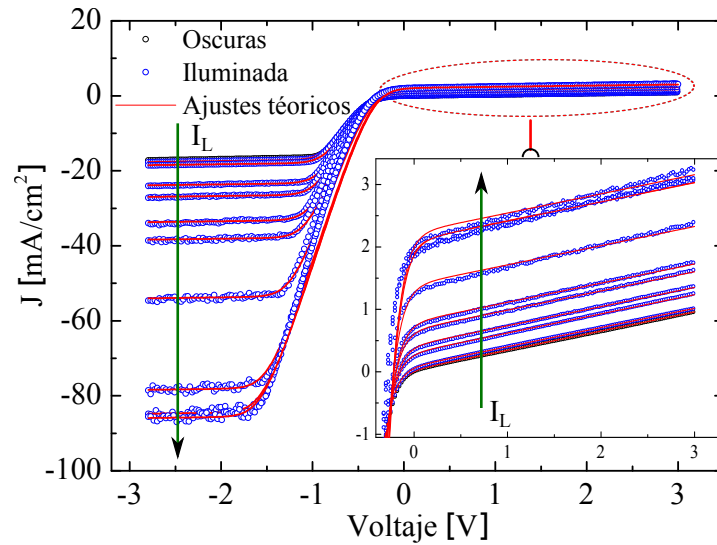
#### 6.4.1 Doble generación y modelo de diodos híbridos

La búsqueda de un modelo que permite reproducir los comportamientos experimentales que se observaron en la sección 6.2 se discuten a continuación.

Debido a que los resultados experimentales que se presentaron en dicha sección, presentan comportamientos complejos que no son reproducidos por modelos simples como el de un solo diodo [7]. Se requiere plantear alternativas sencillas que permitan entender los efectos de la luz sobre la corriente en función del voltaje. Entonces se estudian los resultados experimentales obtenidos para una muestra que presentó una curva J–V atípica. La diferencia de esta muestra (Figura 6.9) con respecto a los resultados que se venían observando en la sección 6.2, radica en que aquí solo observamos una doble rectificación de la corriente en función del voltaje. Y es de notar que no se observa el aumento exponencial característico de una heterojunturas PN

En la Figura 6.9 se presentan las curvas J–V a oscuras e iluminadas con una variación gradual de la intensidad de luz. Dicha muestra fué sintetizada a través de un sustrato de SP con un espesor de alrededor de 10 μm, y que posteriormente fue oxidada durante 12 minutos utilizando la técnica de recocido por RTA. Finalmente la temperatura y el tiempo de deposición de la capa de SnO<sub>2</sub>:F se realizó a 380°C durante 10 minutos.

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis



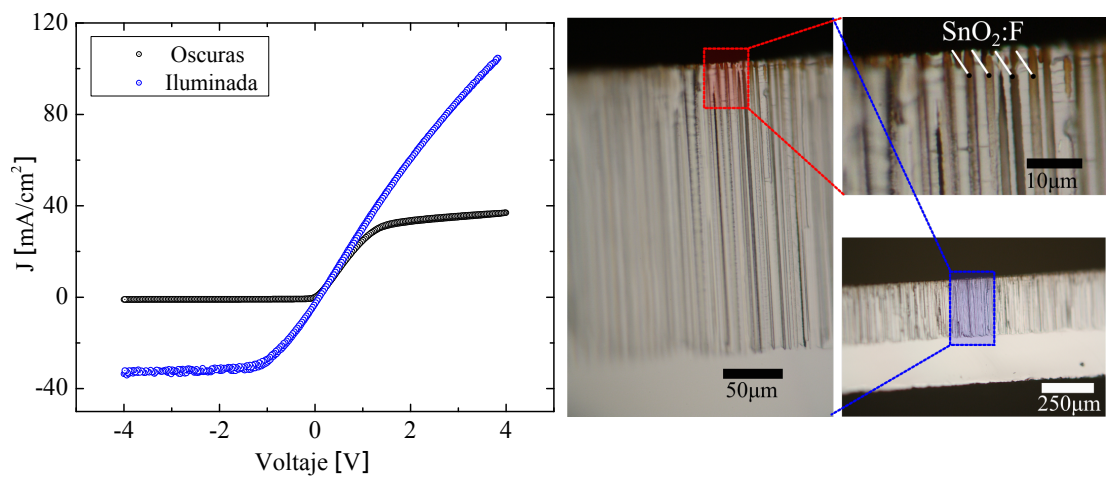
**Figura 6.9:** Características J–V a oscuras de una muestra de SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F, con un depósito de 10 minutos de SnO<sub>2</sub>:F (negra). Las diferentes gráficas azules son varias mediciones de corriente en función del voltaje, que se obtienen al variar la intensidad de luz. Ésta variación se logra utilizando filtros de densidad óptica que permiten obtener un amplio intervalo de intensidades. Desde  $110 \text{ mW/cm}^2$  (DO=0) hasta  $1.10 \times 10^{-1} \text{ mW/cm}^2$  (DO=3). Usualmente se obtienen puntos intermedios sumando los diferentes filtros. También se muestran los ajustes realizados con el modelo obtenido en la ecuación 6.5, tanto para la curva a oscuras como para las diferentes intensidades de iluminación.

En ésta Figura 6.9 se observa el comportamiento característico de 2 diodos que están enfrentados, ya que, cuando el voltaje tiende a valores absolutos altos, la corriente satura. Cabe destacar en esta figura el comportamiento que tienen las regiones de voltajes positivos y negativos cuando la iluminación se modifica de forma constante. En el gráfico, la dirección de las flechas indican el incremento de la intensidad de luz (disminución de la densidad óptica, “ $O_D$ ”), el cual afecta las corrientes de saturación inversa y directa. Notando que, para voltajes negativos el cambio de la corriente es mucho más sensible a la iluminación, mientras que en la zona de voltajes positivos la corriente de saturación cambia muy poco. De esto, podemos extraer información importante acerca de cómo están dispuestas las fuentes de generación en la heteroestructura de silicio poroso.

Con el fin de confirmar el comportamiento observado en la Figura 6.9, fabricamos una serie de muestras en donde el objetivo fué reproducir la característica J–V observada en la muestra que se presentó en la Figura 6.9. Por lo tanto en la Figura 6.10 se observa la curva J–V a oscuras e iluminada de una muestra de silicio poroso que fué anodizado durante 3 horas para obtener un espesor de al rededor de  $250 \mu\text{m}$ . Éste sustrato fué sometido a una pequeña oxidación de 8 minutos en horno RTA y posterior-

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

mente fué depositado el SnO<sub>2</sub>:F durante 8 minutos. El resultado de las características J-V muestra la doble rectificación a oscuras en ambas direcciones del voltaje aplicado. Y cuando este es iluminado la fotogeneración también es observada. Cabe mencionar que los parámetros de corriente de saturación inversa son diferentes a los observados en la Figura 6.9, esto puede ser atribuido a que el espesor de SP utilizado en esta heterojuntura es 100 veces mayor. Por consiguiente, los parámetros como  $n$ ,  $R_s$  y  $R_p$  pueden variar sutilmente.



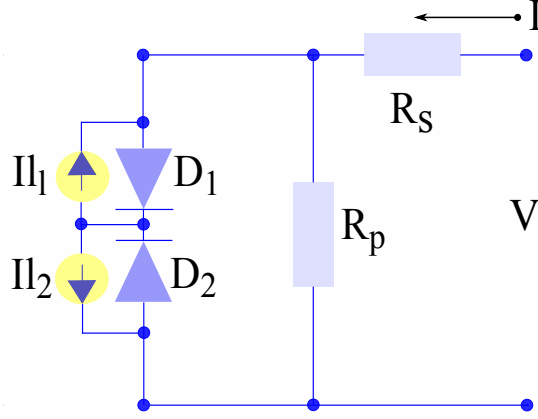
**Figura 6.10:** Curva J-V de la heterojuntura que se muestra en la foto. Obtenida del microscopio óptico. En esta se observa un espesor de al rededor de 250  $\mu\text{m}$ . Este hecho y la delgada capa de SnO<sub>2</sub>:F aplicada sobre el sustrato, permitió la obtención del dispositivo de doble diodo. Un detalle de la superficie se muestra en la foto de la derecha, haciendo énfasis en la presencia del SnO<sub>2</sub>:F solo en la superficie.

Siguiendo con el proceso de análisis, detallamos un posible modelo que permite reproducir los resultados experimentales, planteados en las Figuras 6.9 y 6.10.

Antes de proponer el modelo que se observa a continuación, se realizaron varias propuestas sobre como, la fotogeneración influye sobre los diodos enfrentados. Ésta consistió en probar una fuente de generación ( $I_l$ ) en cada diodo por separado, debido a que los resultados de los ajustes no reprodujeron el comportamiento experimental observado en la Figura 6.9, desistimos y realizamos la siguiente propuesta con la cual se obtuvieron mejores resultados.

El circuito equivalente del modelo que estudiamos se gráfica en la Figura 6.11, en donde se muestra cada diodo con un generador asociado. Ésta variación nos permitirá observar el cambio de la  $I_{l1}$  e  $I_{l2}$  con el aumento de la iluminación, como fué detallado en los datos experimentales en la Figura 6.9





**Figura 6.11:** Circuito eléctrico propuesto, atribuido a dos diodos en serie que están enfrentados y cada uno posee una fuente de generación independiente. Con este se trata de conseguir un modelo matemático que reproduzca bien los datos experimentales observados en la Figura 6.9.

El análisis matemático del modelo físico que se representa en la Figura 6.11, inicia con el planteamiento de las ecuaciones que describen el flujo de corriente en cada diodo, en este caso  $D_1$  y  $D_2$ . Se utilizan las ecuaciones de corriente en función del voltaje para cada uno de los diodos que están enfrentados, como se muestra en las siguientes expresiones.

$$I_{D1} = I_{01} \left[ \exp \left( \frac{eV_1}{n_1 K_B T} \right) - 1 \right] - I_{l1} \quad (6.1)$$

$$I_{D2} = -I_{02} \left[ \exp \left( \frac{-eV_2}{n_2 K_B T} \right) - 1 \right] + I_{l2} \quad (6.2)$$

Para este análisis aún no se incluye la caída de tensión atribuida a la resistencia en serie y en paralelo. En este modelo  $I_{01}$  e  $I_{02}$  corresponden a las corrientes de saturación de los diodos  $D_1$  y  $D_2$ , respectivamente,  $n_i$  es el factor de idealidad de cada diodo,  $I_{l1}$  y  $I_{l2}$  corresponden a la fuente de generación de cada diodo,  $V_1$  y  $V_2$  son las caídas de voltaje de los diodos,  $K_B$  corresponde a la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del sistema de medición que generalmente es 300°K.

Despejando el voltaje de la expresión para cada diodo en función de la corriente, se tienen las siguientes expresiones:

$$V_1 = \ln \left[ \frac{I_{D1} + I_{l1} + 1}{I_{01}} \right] \times \frac{n_1 K_B T}{e} \quad (6.3)$$

$$V_2 = -\ln \left[ \frac{-I_{D2} - I_{l2} + 1}{I_{02}} \right] \times \frac{n_2 K_B T}{e} \quad (6.4)$$

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

Entonces para encontrar una relación completa del sistema de ecuaciones, estas se igualan para encontrar las corrientes  $I_{D1}$  e  $I_{D2}$  a través de los dos diodos, y además considerando la caída de voltaje a través de los diodos como  $V = V_1 + V_2$ . Usando esta igualdad y utilizando la condición  $n_1 = n_2 = n$  que nos permite una solución analítica de la sistema de ecuaciones. Llegamos a la siguiente expresión que describe la corriente total en la rama del doble diodo:.

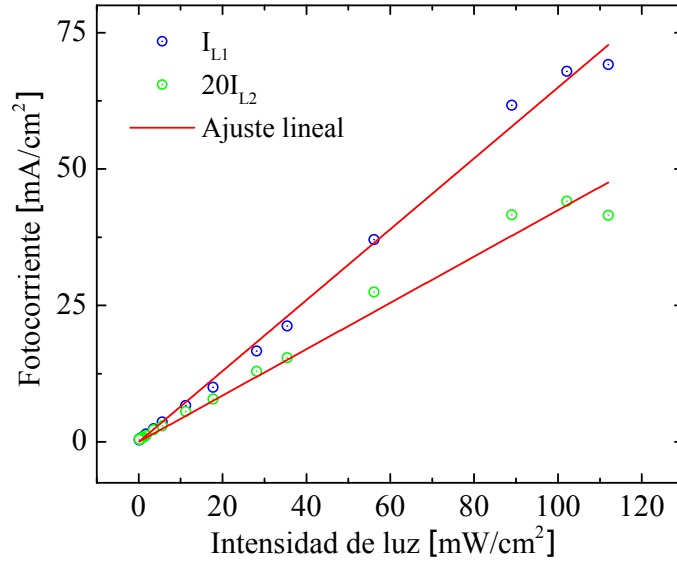
$$I = \left[ \frac{\left( \exp(\alpha_1) \cdot \left( \frac{I_{l2}}{I_{02}} + 1 \right) - \frac{I_{l1}}{I_{01}} - 1 \right)}{\frac{\exp(\alpha_1)}{I_{02}} + \frac{1}{I_{01}}} \right] + \left( \frac{V - IR_s}{R_p} \right) \quad (6.5)$$

En esta expresión  $\alpha_1$  corresponde a  $e(V - IR_s)/nK_B T$ . Con el desarrollo de este modelo se realizó un ajuste de los parámetros que mejor reproducen las curvas experimentales (Figura 6.9). Este modelo planteado en la ecuación 6.5, en donde cada diodo tiene una fuente de generación independiente se utiliza para reproducir los datos de las curvas J-V con doble saturación que fueron observados en la Figura 6.9. El resultado de los ajustes se muestra en la misma figura. Inicialmente el ajuste se realiza para la curva J-V que fué adquirida a oscuras, liberando todos los parámetros característicos del modelo ( $I_{02}$ ,  $I_{03}$ ,  $n$ ,  $R_s$  y  $R_p$ ). Posteriormente los resultados obtenidos para estos 5 parámetros se fijan en el proceso de cálculo, y son usados para ajustar las curvas bajo iluminación. Finalmente los parámetros de  $I_{l1}$  y  $I_{l2}$  se dejan libres ya que éstos son los que experimentalmente se modifican por la variación de la intensidad de luz.

Estos resultados son bastante satisfactorios ya que el hecho de utilizar las dos fuentes de generación independiente para cada diodo, permitió reproducir el comportamiento de las corrientes de saturación  $I_{l1}$  e  $I_{l2}$  conforme se cambia la intensidad de luz sobre el dispositivo. Un resumen de los parámetros característicos de estas curvas se presentan en la tabla 6.3, y en la Figura 6.12 se muestra la dependencia de las corrientes de iluminación en función de la intensidad de luz utilizada.

SP/SiO <sub>x</sub> / SnO <sub>2</sub> :F	$I_{01}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{02}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_s$ (Ω)	$R_p$ (Ω)	n
<i>oscuras</i>	16.25	0.038	39.62	$1.35 \times 10^4$	3.54

**Tabla 6.3:** Resultados de los ajustes realizados sobre las curvas experimentales para la muestra que se presentó en la Figura 6.9. Los resultados expuestos en esta tabla, fueron obtenidos tras ajustar la curva J-V a oscuras y los resultados fueron fijados para realizar el ajuste sobre las curvas con diferentes intensidades de luz. Estos parámetros fueron obtenidos con el ajuste, usando la ecuación 6.5.



**Figura 6.12:** Valores de fotocorriente  $I_{L1}$  y  $I_{L2}$  obtenidos de los ajustes realizados sobre los datos experimentales con la ecuación 6.5. Estos resultados se grafican en función de la intensidad de luz. La fotocorriente  $I_{L2}$  se multiplicó por un factor 20 para una mejor visualización.

Estos valores de fotocorriente para ambos diodos enfrentados muestran que el diodo 1 ( $D_1$ ) es más eficiente que el diodo 2 ( $D_2$ ). Ambos muestran una dependencia lineal con el aumento de la intensidad de luz y el  $I_{L1}$  es aproximadamente 20 veces mayor que el  $I_{L2}$ . El  $I_{L1}$  presenta una fotocorriente máxima de  $70 \text{ mA/cm}^2$  cuando es iluminado con una intensidad de luz máxima de  $110 \text{ mW/cm}^2$ .

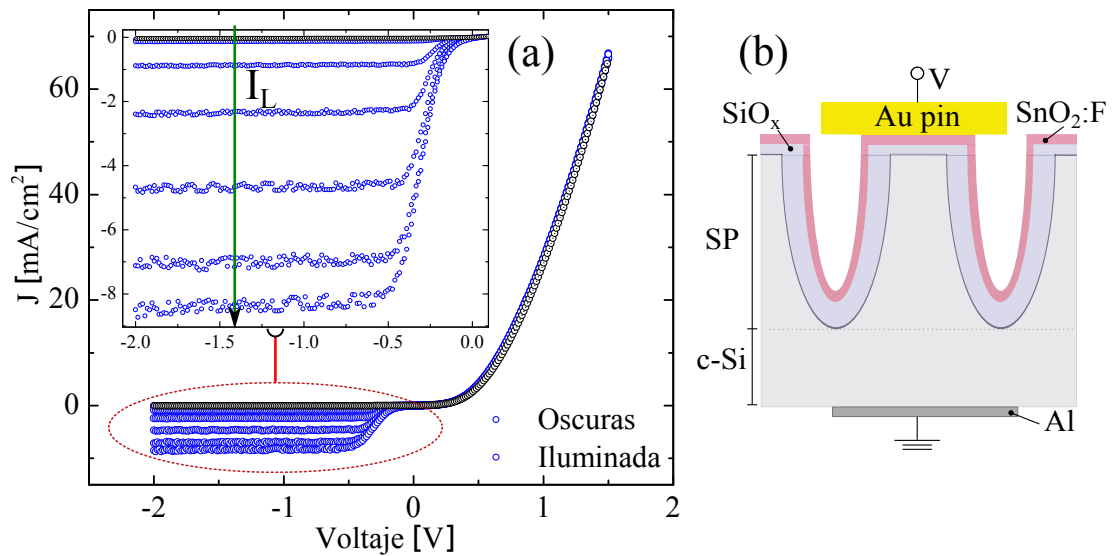
Por consiguiente, estos resultados nos permiten inferir lo que sucede en las interfaces de la heteroestructura sintetizada y por ende tratar de deducir el comportamiento del transporte eléctrico para las curvas J–V que se presentaron en la Figura 6.7, a través del análisis realizado sobre el modelo de doble diodo con fuentes de generación independiente.

#### Modelo físico, heterojuntura c–Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F

De la misma manera que se estudió el efecto de la luz sobre las curvas J–V del dispositivo doble rectificante, realizamos este procedimiento sobre los datos de las heterojunturas que se presentaron en la Figura 6.7. Inicialmente se analiza la heterojuntura que fue oxidada térmicamente durante 30 min con el horno RTA. En la Figura 6.13 se muestra la característica J–V de la heterojuntura con la capa de óxido generada durante 30 minutos sobre el sustrato de silicio macroporoso y que posteriormente se

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

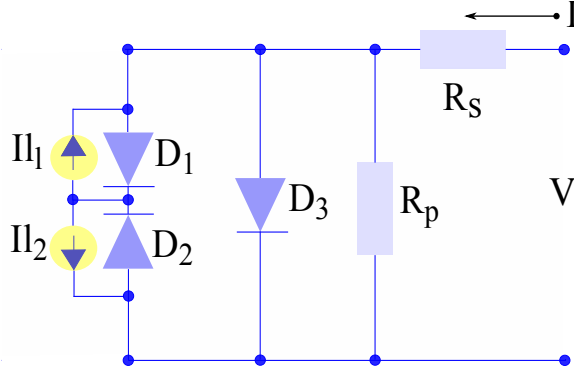
sometió al depósito de una capa de SnO<sub>2</sub>:F durante 20 minutos. Esta heterojuntura se caracterizó eléctricamente, a oscuras y bajo diferentes intensidades de luz. El voltaje fué aplicado entre el contacto frontal (pin recubierto de oro) y el contacto trasero de aluminio, como se muestra en la Figura 6.13(b). La relación de rectificación para esta característica J–V a oscuras es de 500 en  $\pm 1V$ .



**Figura 6.13:** Característica corriente-voltaje de la heterojuntura c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F, con diferentes intensidades de luz (la intensidad de la luz se incrementa en la dirección de la flecha) desde oscuridad total hasta una intensidad de  $110\text{ mW/cm}^2$ . En el inserto se muestra un detalle de la región de voltajes inversos, y en (b) se muestra la configuración esquemática (tipo sandwich) de las capas de la heterojuntura.

En ésta figura es posible observar en la región de voltajes inversos, un incremento en la corriente de fotogeneración cuando la intensidad de luz aumenta. Esto es similar a lo observado en las curvas de doble saturación (Figura 6.9). La corriente es significativamente modificada por la iluminación sólo en voltajes inversos. El inserto de la Figura 6.13(a) muestra el detalle del comportamiento de la corriente bajo iluminación en el intervalo de  $-2V$  y  $0V$ . Para voltajes positivos, la corriente no cambia con la intensidad de la iluminación y es similar a las mediciones de las heterojunturas de c-Si/SP/SnO<sub>2</sub>:F de la Figura 6.4. En base a lo observado al inicio de la sección 6.4.1 (curvas J–V doble-rectificantes) y al comportamiento que se observa para voltajes positivos, se considera la propuesta de un modelo que consiste en dos diodos enfrentados con fuentes de generación independientes (ecuación 6.5), en paralelo con un diodo simple que da cuenta del aumento exponencial de la corriente para voltajes positivos. Teniendo en cuenta la combinación de diodos enfrentados, en donde la corriente es limitada para ambas

polaridades en el dispositivo descrito por la ecuación 6.5 y utilizando un diodo más en paralelo que permite el aumento exponencial de la corriente. Se obtiene la ecuación 6.6. En este caso no se adiciona una fuente de corriente sobre el diodo en paralelo porque la corriente bajo polarización directa no depende de la luz (ver Figura 6.14).

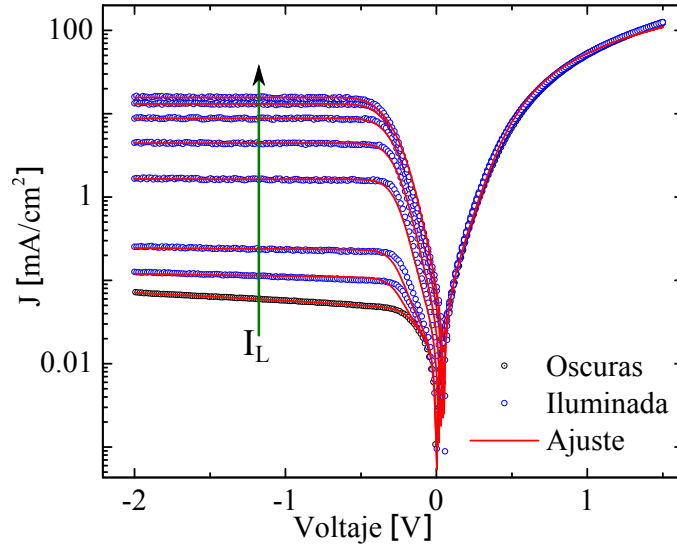


**Figura 6.14:** Circuito eléctrico propuesto para el ajuste de las curvas J–V en la Figura 6.13. Dos diodos opuestos con fuentes de generación independientes que están conectados en paralelo con otro diodo. La resistencia en serie y en paralelo también son incluidos.

$$I = \left[ \frac{\left( \exp(\alpha_1) \cdot \left( \frac{I_{l2}}{I_{02}} + 1 \right) - \frac{I_{l1}}{I_{01}} - 1 \right)}{\frac{\exp(\alpha_1)}{I_{02}} + \frac{1}{I_{01}}} \right] + \left( \frac{V - IR_s}{R_p} \right) + I_{03} [\exp(\alpha_3) - 1] \quad (6.6)$$

Como mencionamos anteriormente, en esta ecuación  $\alpha_i$  corresponde a  $e(V - IR_s)/n_i K_B T$ , donde  $R_s$  y  $R_p$  son la resistencia en serie y en paralelo, respectivamente. Al ajustar la curva experimental J–V para la heterojuntura c–Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F con la expresión en 6.6, obtenemos todos los parámetros libres para las condiciones de medición a oscuras y luego sin modificarlos, se obtienen  $I_{l1}$  e  $I_{l2}$ . Usamos los parámetros obtenidos a oscuras, y sólo dos parámetros libres son usados para el ajuste ( $I_{l1}$  e  $I_{l2}$ ). En la Figura 6.15 se muestran los mismos datos experimentales que en la Figura 6.13 en escala logarítmica y los ajustes teóricos obtenidos con la ecuación 6.6.

Del ajuste realizado se obtuvieron los factores de idealidad de los diodos  $D_1$ ,  $D_2$   $n = 1.6$ , y para  $D_3$   $n = 3$ , las corrientes de saturación son,  $I_{01} = 5.3 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ ,  $I_{02} = 6 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ ,  $I_{03} = 1.25 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ , la resistencia en serie es  $R_s = 43 \Omega$  y la resistencia en paralelo  $R_p = 4.6 \times 10^5 \Omega$ .



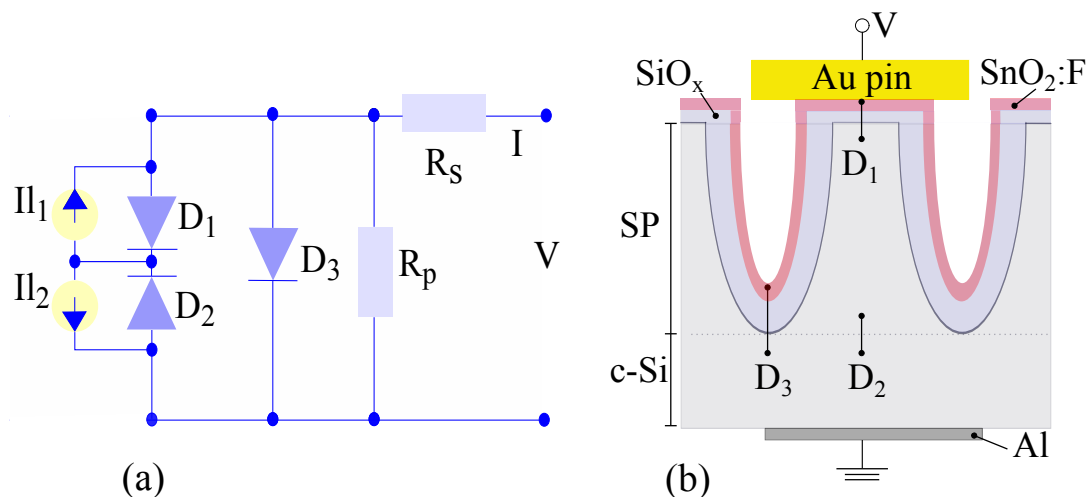
**Figura 6.15:** Ajustes sobre las curvas experimentales de la heterojuntura c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F que se presentó en la Figura 6.13 y que se modeló matemáticamente en la ecuación 6.6. La intensidad de luz incrementa con la dirección de la flecha desde oscuridad total hasta  $110 \text{ mW/cm}^2$ . Todos los parámetros fueron obtenidos en el caso a oscuras y en el caso de iluminación, ajustando las fotocorrientes  $I_{11}$  e  $I_{12}$ .

En este caso, los valores de  $I_0$  son menores que los obtenidos para las heterojunturas que fueron ajustadas con la ecuación de un solo diodo. Los factores de idealidad de los diodos  $D_1$ ,  $D_2$  son similares a los obtenidos en las heterojunturas de c-Si/SP/SnO<sub>2</sub>:F en la Figura 6.4 en condiciones de oscuridad, mientras que el valor de  $n_3$  es más similar a los obtenidos en las heterojunturas de la Figura 6.4 en condiciones de iluminación. Los valores de  $R_s$  y  $R_p$  son similares a los de la heterojuntura c-Si/SP/SnO<sub>2</sub>:F, de la sección 6.1, Figura 6.4.

De éste análisis se propone esquemáticamente el modelo físico de la corriente en función del voltaje y que es acorde a la expresión matemática que se presentó en la ecuación 6.6. En donde el diodo  $D_1$  es asociado a la unión de las capas SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F en la superficie del poro, en donde la presencia de SiO<sub>x</sub> en la interfase permite la formación de un diodo del tipo MIS (Metal-Insulator-Semiconductor), y el segundo diodo  $D_2$  corresponde a la interfase del silicio cristalino con el silicio macroporoso c-Si/SP. Para voltajes positivos en la curva característica J-V, donde la corriente crece exponencialmente, ésta zona es dominada por un tercer diodo conectado en paralelo  $D_3$ . Y es atribuido a la unión de las capas c-Si/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F en el fondo del poro. Adicionalmente este modelo considera la presencia de una caída de voltaje atribuida a una resistencia en serie  $R_s$  y en paralelo  $R_p$ , como son típicamente usadas en los

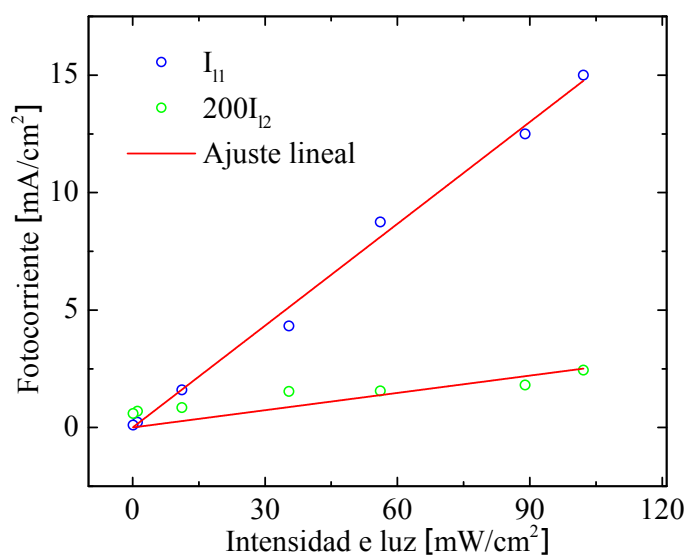
## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

modelos de diodo. Este modelo físico se describió matemáticamente a partir de las ecuaciones 6.3, 6.4 y 6.6.



**Figura 6.16:** Circuito equivalente (a). Dos diodos opuestos con fuentes de generación independiente conectadas en paralelo a otro diodo. La resistencia en serie y en paralelo son incluidas. Diagrama de la heterojuntura c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F y las interfases asociadas a cada diodo en el circuito equivalente (b).

Y se observa en la Figura 6.16, donde se presenta un esquema de la heterojuntura de c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F.



**Figura 6.17:** Valores de fotocorriente  $I_{11}$  y  $I_{12}$  obtenidos del ajuste realizado sobre los datos experimentales con el modelo de la Figura 6.16 en función de la intensidad de luz. Los valores de  $I_{12}$  fueron multiplicados por un factor 200 para una mejor presentación. El ajuste lineal sobre los datos también es presentado.

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

---

Teniendo en cuenta este modelo y analizando los resultados para las corrientes de iluminación, se analiza la Figura 6.17 en donde se presentan los resultados de la fotocorriente de los diodos  $D_1$  y  $D_2$  en función de la intensidad de luz para la heterojuntura c-Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F. Ambos parámetros presentan una dependencia lineal con la intensidad de luz (como se observó en la Figura 6.12). En este modelo de 3 diodos, la  $I_{l1}$  es aproximadamente 200 veces más grande que la  $I_{l2}$  y el máximo de densidad de fotocorriente,  $I_{l1}$ , bajo voltajes inversos fue de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , cuando es iluminada con  $110 \text{ mW/cm}^2$ .

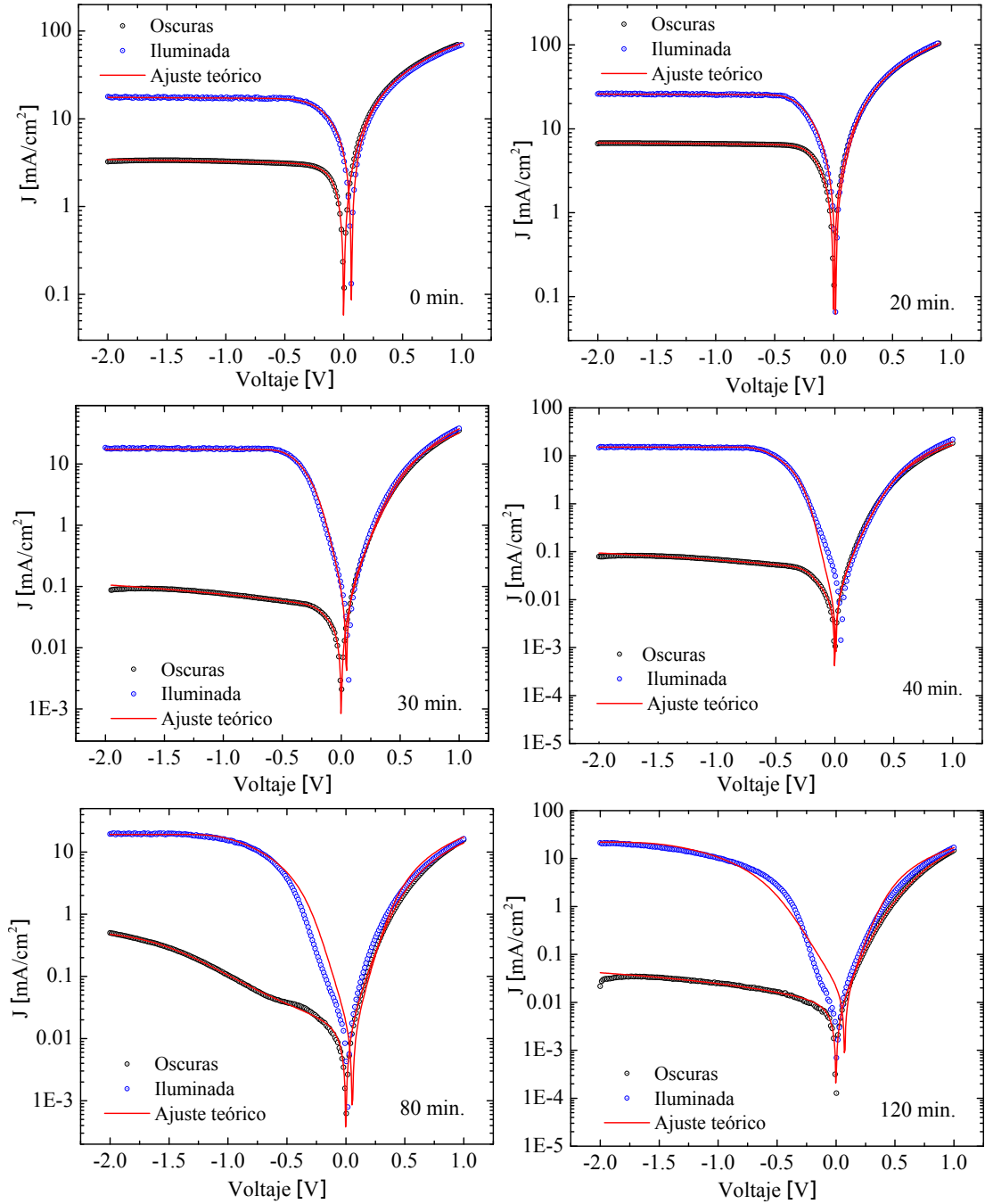
Esto indica que la interfase SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F correspondiente a el  $D_1$  es más sensible a la iluminación que el  $D_2$ , permitiendo que más corriente fluya con el incremento de la fotogeneración de portadores. Esto coincide con el hecho de que  $D_2$  está ubicado en el fondo del poro en la heterojuntura, en donde la intensidad de luz se ve disminuida por la absorción y dispersión en la capa porosa de silicio. La posición atribuida al diodo  $D_3$  (también en el fondo de la heteroestructura) es acorde al hecho que este no presenta una fuente de corriente asociada.

Después de haber verificado con el ajuste de la curva J-V en la Figura 6.15 que el modelo propuesto en 6.16, representa los datos experimentales obtenidos para las heteroestructuras de SP/SnO<sub>2</sub>:F con la capa de SiO<sub>x</sub> interfacial, se realizan los ajustes sobre las muestras que se sintetizaron, donde se varió la capa de óxido de silicio interfacial (ver Figura 6.7) utilizando el modelo propuesto de dos diodos en serie con fuentes de generación independiente y un diodo en paralelo.

Estos resultados se muestran en la Figura 6.18, en donde se observa cómo el modelo reproduce bien los datos experimentales de las diferentes curvas J-V obtenidas de las heteroestructuras con diferentes tiempos de oxidación. Las muestras con tiempos de oxidación interfacial mayores a 40 minutos, no se reproducen bien con el modelo teórico cuando son iluminadas, puesto que la curva se degrada en cuanto a su forma original conforme aumenta el tiempo de oxidación. Por consiguiente, los parámetros que se utilizan para el ajuste a oscuras no son suficientes para reproducir bien el caso iluminado.

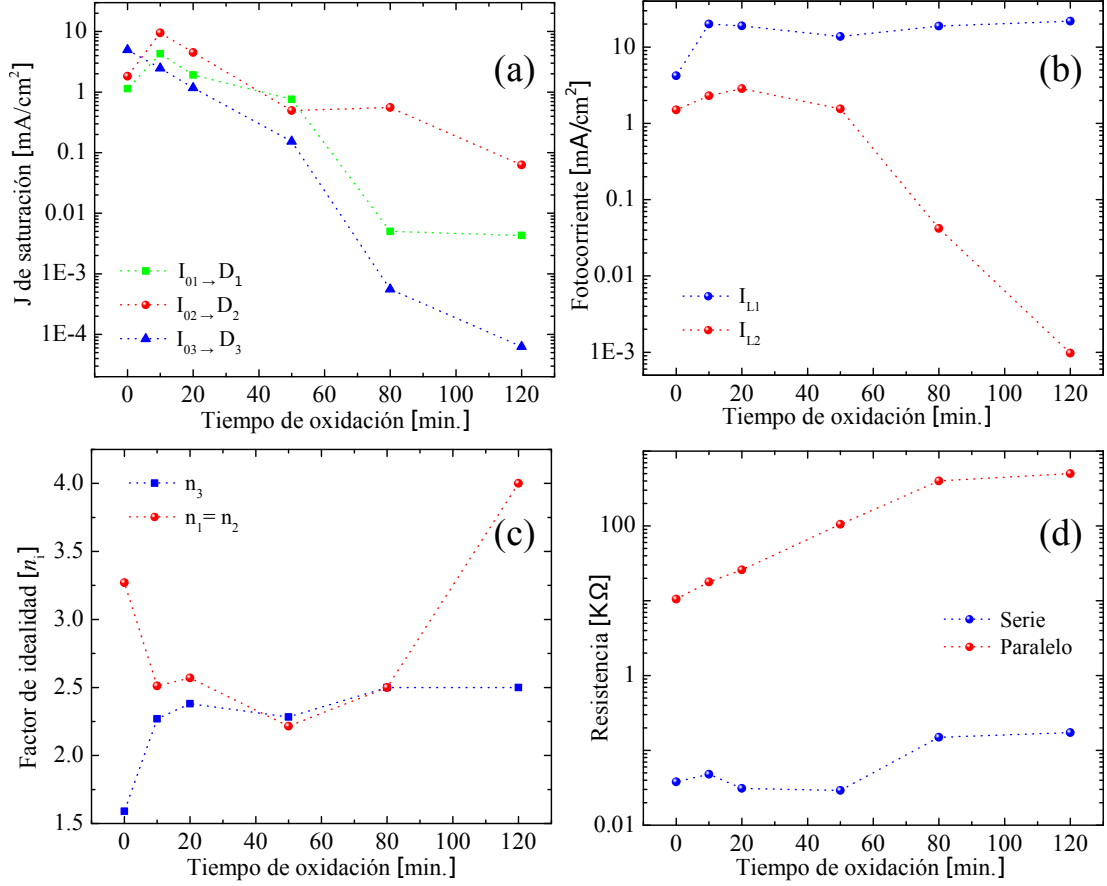


## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis



**Figura 6.18:** Ajustes sobre las curvas experimentales de la heterojuntura Si/SP/SiO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>:F que se presentaron en la Figura 6.7 y que se modela utilizando la ecuación 6.6. Todos los parámetros fueron obtenidos para el caso a oscuras y en el caso de iluminación se han fijado y ajustado sólo las fotocorrientes  $I_{11}$  e  $I_{12}$ . La diferencia entre las curvas es la capa interfacial de SiO<sub>x</sub>, crecida intencionalmente durante tiempos de 20 min, 30 min, 40 min, 80 min y 160 min, utilizando un horno RTA.

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis



**Figura 6.19:** Resultados de los parámetros obtenidos con los ajustes realizados sobre las curvas experimentales de los dispositivos oxidados térmicamente en la interfase de SP/SnO<sub>2</sub>:F. En (a) se muestran las corrientes de saturación inversa de los 3 diodos presentes en el modelo, (b) corresponde a la fotocorriente generada en cada uno de los diodos que se encuentran enfrentados. (c) ilustra los factores de idealidad de los 3 diodos y (d) muestra las resistencias en serie y en paralelo de las heterojunturas en función del tiempo de oxidación.

Estos resultados reflejan el efecto de la capa de óxido sobre los parámetros característicos de las juntas involucradas en el dispositivo de silicio poroso/TCO. Por un lado las corrientes de saturación  $I_{01}$ ,  $I_{02}$  y  $I_{03}$  disminuyen con el aumento del tiempo de oxidación, infiriendo que hay un efecto de degradación sobre la corriente generada por tunelamiento (voltaje inverso) debido al ensanchamiento de la capa de óxido. A su vez las corrientes atribuidas al  $D_1$  y  $D_3$  son las más perjudicadas por el aumento de la capa de óxido de silicio, ya que estas juntas son las que están expuestas a la formación del óxido y por ende la degradación es más evidente en estas. En la Figura 6.19(b) se observa el cambio de la fotocorriente generada en cada uno de los diodos que se encuentran enfrentados,  $D_1$  y  $D_2$  respectivamente. Esta generación es casi constante para todos los tiempos de oxidación usados sobre el sustrato de SP. Tanto para el

## 6. Heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F por spray pirólisis

---

diodo  $D_1$  que es mucho más eficiente que el  $D_2$  ya que se encuentra en la superficie de la estructura. Por otro lado la generación en el diodo  $D_2$  decae súbitamente a partir de los 40 minutos de oxidación.

Otro parámetro importante como lo es el factor de idealidad osciló entre 2 y 4 para los diodos  $D_1$  y  $D_2$  (diodos enfrentados), mientras que el factor de idealidad del diodo  $D_3$  varió entre 1.6 y 2.5. Aunque los valores normales de idealidad en heterojunturas es de 1, en este caso son un poco más grandes por el hecho de que el dispositivo esta conformado por varias heterojunturas en donde la posibilidad de encontrar inhomogeneidades interfaciales es mucho mayor. Aún así estos valores son acordes a los obtenidos por otros autores [160]. Finalmente la resistencia paralelo y en serie es graficada en la Figura 6.19(d) en donde la resistencia en serie se mantuvo casi constante en aproximadamente  $45 \Omega$  hasta el tiempo de 60 minutos en donde sube hasta aproximadamente a  $100 \Omega$ .

## Capítulo 7

# Depósitos de ZnO por spray pirólisis

Los depósitos de óxido de zinc sobre sustratos de vidrio y sustratos porosos como el silicio macroporoso (SP), pueden obtenerse a través de la técnica de spray pirólisis. El ZnO dopado es utilizado debido a que es un material que es transparente en un amplio rango del espectro electromagnético y además al introducir impurezas como aluminio y magnesio, su conductividad se incrementa notablemente. Normalmente este compuesto es utilizado en diferentes aplicaciones en optoelectrónica (aplicaciones en LED's) por su gran variedad de nanoestructuras. También es útil como antireflectante en dispositivos fotovoltaicos y es utilizado en el desarrollo de sensores. En este capítulo se describe el efecto de dopantes como aluminio y magnesio, sobre la estructura cristalina y morfología de las capas de ZnO resultantes. Además se estudió el mecanismo de conducción a través de la interfase del SP/ZnO, obteniendo comportamientos típicos de heterojunturas PN.

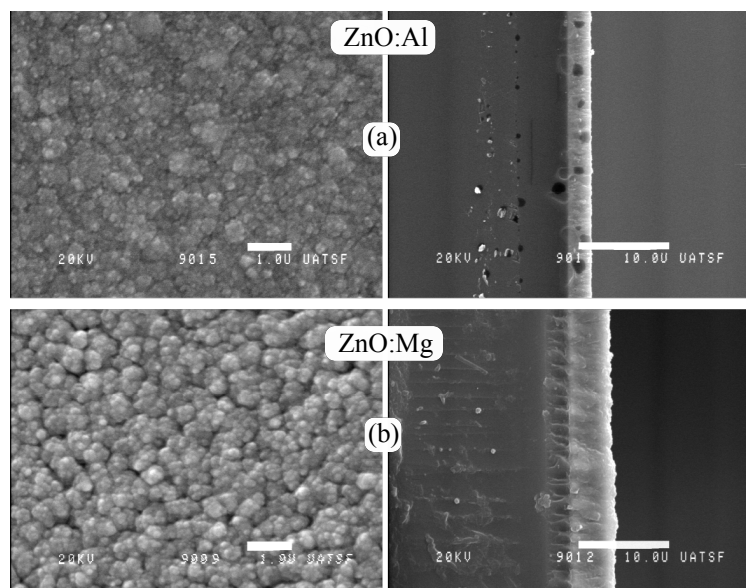
### 7.1 Efecto de la concentración del dopante

En esta sección se detallará el efecto que tiene la inserción de impurezas al interior de un óxido como el ZnO. Este proceso se estudió variando las cantidades de dopante utilizadas en la estructura del ZnO, utilizando como fuentes de estas impurezas las sales de  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{MgO}(\text{H}_2\text{O})_4)$  para dopar con Al y Mg, respectivamente. El proceso de síntesis de ZnO se realiza por medio de la vía sol-gel, utilizando los precursores de Zn ( $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ) y aditivos ( $(\text{TEA})\text{NC}_6\text{H}_{15}$ ) apropiados para su obtención. Estos materiales y los respectivos procesos de síntesis y preparación fueron explicados en detalle en la capítulo de técnicas experimentales, en la sección 3.3. Gene-

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis

ralmente la temperatura de deposición que se utiliza en la fabricación de las películas de ZnO está entre 380°C y de 500°C [165–167]. Durante el desarrollo de este trabajo se utilizó la temperatura de 450°C, ya que con esta temperatura se produjeron películas altamente transparentes y con conductividad relativamente alta. Otro parámetro que no se varió durante la síntesis de ZnO fueron los espesores de las diferentes capas, que oscilaron entre 2.5  $\mu\text{m}$  y 3.2  $\mu\text{m}$  para un tiempo de 20 minutos de deposición (Esta variación fué inducida por el dopante en cada capa). Particularmente, el desarrollo de este capítulo se concentra en el efecto que induce sobre las películas de ZnO la inserción de dopantes como el Al y Mg. Consecuente a esto, la concentración de Mg y Al se varió teniendo en cuenta la relación  $x/\text{Zn}$ , en donde  $x$  puede ser Al ó Mg. Para el ión de Al, la concentración fué variada en el rango de 0 a 1.5 % y para el Mg, se utilizó el intervalo de 0–0,75 %. Cabe mencionar que estas concentraciones corresponden al precursor en solución.

En la Figura 7.1 se muestra la superficie y secciones transversales de las muestras de ZnO dopadas con Al (Figura 7.1(a)) y Mg (Figura 7.1(b)), depositadas sobre vidrio. Las interfaces de ambas muestras son muy homogéneas a lo largo del área escaneada. La micro-estructura de las películas es densa, uniforme y libre de fisuras. En especial para la muestra de ZnO que fué dopada con Mg, ésta película presenta granos individuales con forma de columnas apiladas.



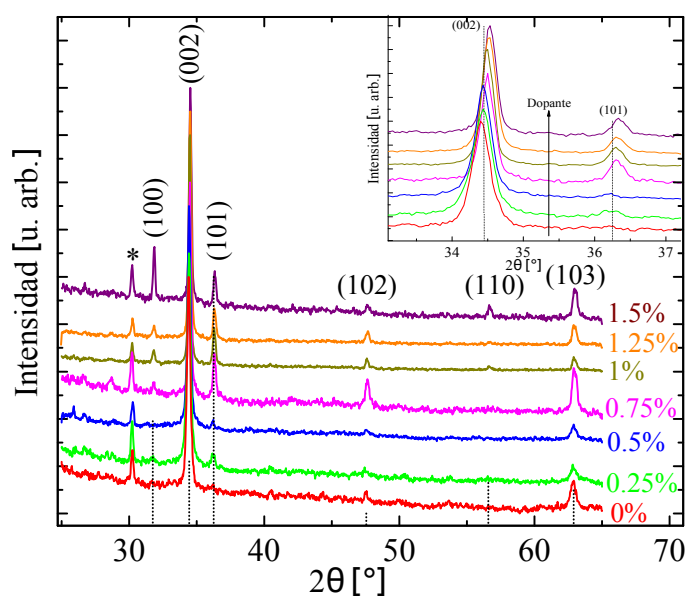
**Figura 7.1:** Imágenes SEM de la superficie y las secciones transversales, para las muestras de (a) ZnO:Al y (b) ZnO:Mg, depositadas sobre vidrio. Las barras blancas corresponden a 10  $\mu\text{m}$  para la imágenes del perfil (derecha) y de 1  $\mu\text{m}$  para las de superficie (izquierda).

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis

Mientras que las películas que fueron dopadas con aluminio  $\text{AlCl}_3$  presentan una estructura densa, y la superficie revela cierta inhomogeneidad de los granos a lo largo de la misma. Éstas características de rugosidad o inhomogeneidad son atribuidas a menudo a las relaciones entre la nucleación y energía de activación durante el crecimiento de las capas [168].

Todas las capas de ZnO:Al y ZnO:Mg fueron caracterizadas estructuralmente, utilizando la técnica de difracción de rayos X. Estos difractogramas se muestran en la Figura 7.2 para las capas dopadas con Al y la Figura 7.3 para las que fueron dopadas con Mg.

Los difractogramas de las muestras que fueron dopadas con Al (ver Figura 7.2), presentan los picos de difracción característicos de la estructura hexagonal del ZnO, con una fuerte orientación en la dirección  $[0\ 0\ 2]$ .



**Figura 7.2:** Difractogramas de rayos X de las muestras de ZnO:Al con diferentes concentraciones de Al. Como se indica en la figura, las líneas puntadas representan el difractograma de polvo del ZnO tabulado. El pico etiquetado con (\*) corresponde a una fase de oxo-acetato de zinc. Además se observa un inserto en el intervalo entre  $31^\circ$  y  $37^\circ$ , ampliado, para observar el desplazamiento del pico (0 0 2) hacia ángulos mayores en  $2\theta$ .

El resto de los planos aparece en las posiciones correspondientes a la fase wurtzita (referencia JCPDS: 36-1451), pero sin guardar las intensidades relativas del difractograma de polvo. En estos difractogramas también se observa un pico sobre  $30^\circ$  en  $2\theta$  etiquetado con un asterisco (\*) y que corresponde a una segunda fase de oxo-acetato de zinc [169]. Cabe mencionar que este pico también se presenta en los difractogramas

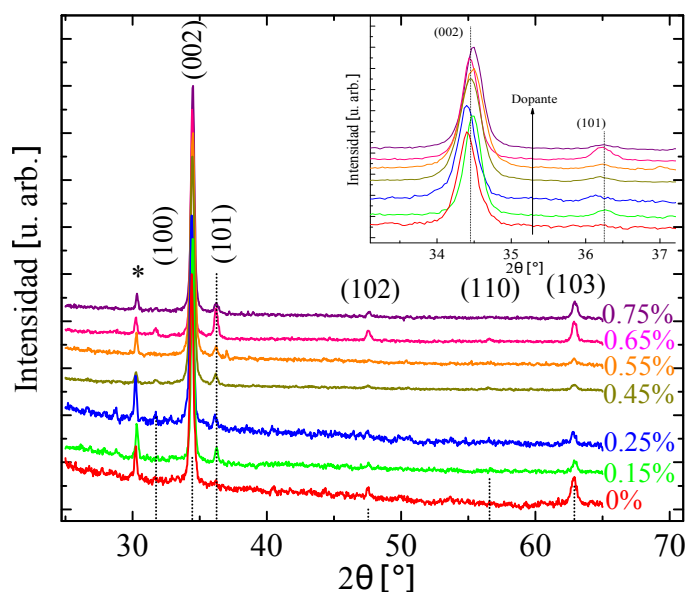
de las muestras de ZnO que fueron dopadas con Mg.

Un detalle del gráfico de DRX, el comprendido entre  $31^\circ$  y  $37^\circ$  en  $2\theta$  se observa en la Figura 7.2. En este intervalo se nota un aumento de la intensidad relativa del pico (1 0 1), (1 0 0) cuando se incrementa la concentración aluminio en la solución precursora de ZnO, y por ende en el depósito final. De esto se infiere que hay un cambio en la estructura del ZnO. De la misma manera, se observa un corrimiento del pico (0 0 2) con el incremento del contenido de Al. La posición del pico se modifica de  $34.41^\circ$  a  $34.52^\circ$ . Para analizar dichos corrimientos en  $2\theta$ , podemos calcular el parámetro de red  $a$  y  $c$  usando la ley de Bragg y la ecuación 7.1, en donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  corresponden a los respectivos planos cristalinos,  $a = b$  y  $c$  representan las constantes de red para la estructura hexagonal del ZnO, y  $d$  corresponde a la distancia entre los planos, deducida de la relación de Bragg.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7.1)$$

A través de esta ecuación y con los diferentes planos y posiciones de los picos de difracción observados para las películas de ZnO:Al, se obtuvieron los valores de parámetro de red y se encontró que al incrementar el dopaje en la estructura del ZnO, la constante  $a$  decrece desde  $3.35 \text{ \AA}$  hasta  $3.23 \text{ \AA}$ . Este cambio puede ser atribuido a la formación de iones de  $\text{Al}^{+3}$  (de menor radio) y a las vacancias de Zn las cuales se forman en la estructura cristalina del ZnO [170].

En la Figura 7.3, se muestra de la misma manera los difractogramas de rayos X para las muestras de ZnO que fueron dopadas con diferentes porcentajes de Mg. En comparación con los difractogramas anteriores, en este caso sigue predominando el plano (0 0 2), mientras que la direcciones características de la estructura hexagonal del ZnO están presentes, excepto el plano (1 1 0). La dirección [1 0 2] aparece sutilmente con el aumento de la concentración de Mg. Aunque en este caso el cambio del pico (0 0 2) hacia ángulos mayores no es tan marcado como para el caso del ZnO dopado con Al. La misma influye sobre la constante de red  $c$ , la cual decrece linealmente desde  $5.21 \text{ \AA}$  hasta  $5.18 \text{ \AA}$ . Por consiguiente, al incrementar el porcentaje de Mg en la película de ZnO, este ión tiende a sustituir iones de Zn en la celda del ZnO, lo que conduce a una disminución de las constantes de red. En este caso afectando directamente el parámetro de red  $c$ .



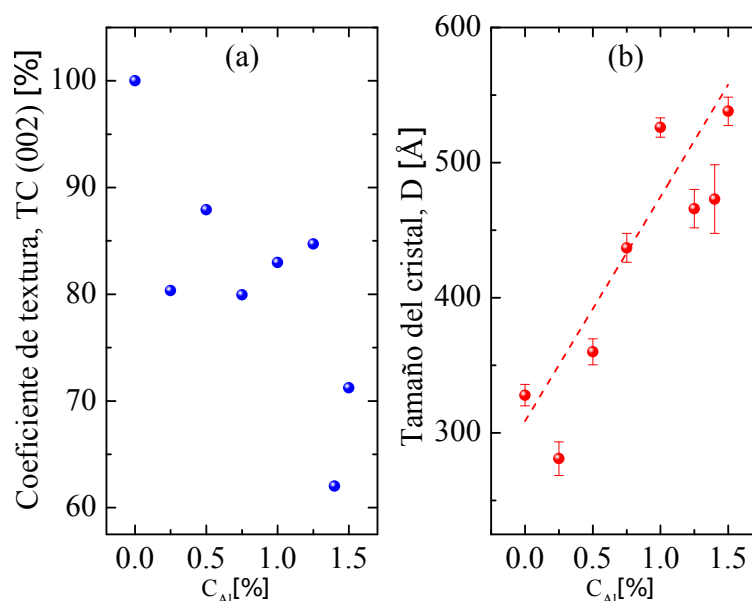
**Figura 7.3:** Difractogramas de rayos X de las muestras de ZnO:Mg con diferentes concentraciones de Mg. Como se indica en la figura, las líneas puntadas representa el difractograma de polvo del ZnO.

Analizamos en más detalle los parámetros característicos obtenidos de los difractogramas de rayos X, para las muestras de ZnO:Al que se presentaron en la Figura 7.2. Estos resultados se muestran inicialmente en la Figura 7.4. En ésta figura se presenta la tendencia del tamaño de cristal con el contenido de dopante, obtenido con el formalismo de Scherrer (ecuación 5.2) y el coeficiente de textura o grado de orientación calculado con la ecuación 3.4, que se describió en la sección 3.5. El factor de textura se calculó utilizando la intensidad relativa del pico (0 0 2) con la ecuación 3.4. Éstos valores de textura en nuestras películas tienden a disminuir sutilmente con el incremento de la concentración desde 98 % para 0 % de Al hasta un 60 % para un 1.5 % de Al. El hecho de que el grado de orientación del pico (0 0 2) tiende a disminuir con el incremento de la concentración de Al, puede ser atribuido a la baja orientación del material a lo largo del eje  $c$  [117]. Esto permite que otras orientaciones emerjan con el aumento del aluminio en la estructura del ZnO y por ende el texturado de la muestra disminuye.

De la misma manera el tamaño del cristal para la orientación [0 0 2] fué obtenido para todas las capas dopadas con  $\text{AlCl}_3$ . El aumento de la concentración de aluminio en las capas de ZnO influye en el tamaño de cristal, aumentando desde 270 Å hasta 550 Å. Estos valores son acordes a los reportados por otros autores [117, 171]. Entonces, se espera que las películas de ZnO, que están altamente orientadas en la dirección (0 0 2)

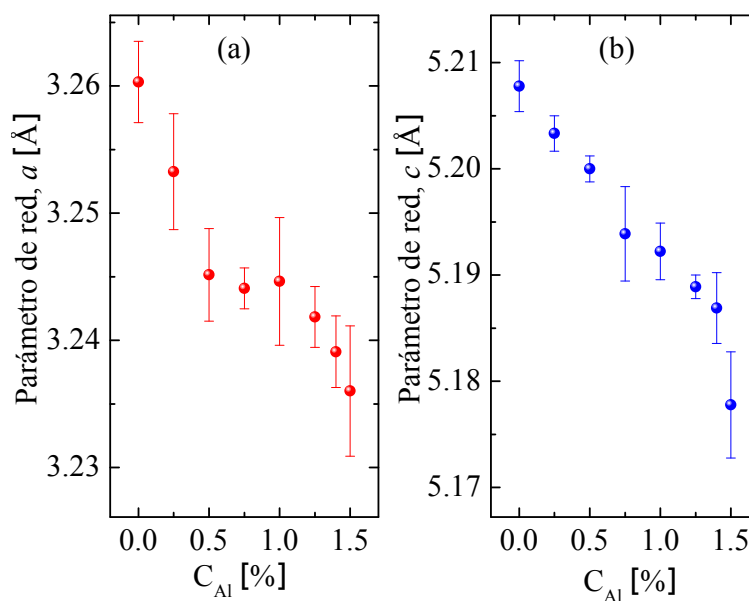


[117], tengan un tamaño de cristal acorde a este aumento en el texturado cristalino. En el caso de las películas de ZnO:Al sintetizadas en este trabajo, presentan una disminución del texturado pero con un aumento considerable del tamaño de cristal en la dirección  $[0\ 0\ 2]$ .



**Figura 7.4:** Dependencia de el coeficiente de textura (a) y el tamaño de cristal (b) en función de la concentración del dopante, en este caso Al.

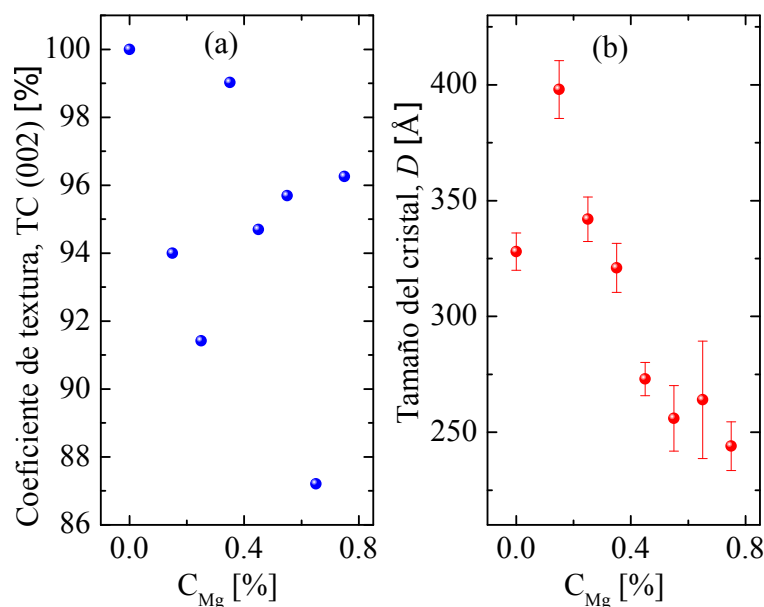
Cuando se presentaron los difractogramas rayos X de las muestras de ZnO:Al, se mencionó algo sobre el cambio del parámetro de red con el incremento de la concentración del aluminio en la estructura del ZnO. En la Figura 7.5 se muestra la variación de los parámetros  $a$  y  $c$  con el incremento de la concentración de Al. Los resultados muestran una disminución lineal de ambos parámetros de red  $a$  y  $c$  con el contenido de aluminio en las capas. Esta tendencia lineal es acorde con la ley de Vegard [172], la cual predice empíricamente una relación lineal entre el parámetro de red y la concentración de sus constituyentes en el sólido. Este puede corroborar el hecho de que los iones  $Al^{+3}$  están ocupando sitios de  $Zn^{+2}$  en la red, causando una contracción de la misma. Estos iones de  $Al^{+3}$  actúan como donores de electrones en las capas de ZnO, incrementando la conductividad del semiconductor tipo  $n$ . Según otros autores, aunque la sustitución de iones  $Al^{+3}$  por iones  $Zn^{+2}$  es efectiva [173], puede haber acumulación de estos iones ( $Al^{+3}$ ) los cuales suelen formar fases metaestables, y de esta forma modificar las propiedades de las capas de ZnO.



**Figura 7.5:** Variación del parámetro de red de las películas de ZnO:Al. En (a) se muestra el parámetro de red  $a$  y en (b) el parámetro de red  $c$ .

En nuestras capas no detectamos fases atribuidas a los iones de aluminio presentes en la película, aún así puede haber regiones amorfas de material aislante como  $Al_2O_3$ . Este puede presentarse en zonas de alta concentración de aluminio, las cuales contribuyen con la reducción de la conductividad en las películas.

De la misma manera que se analizaron los parámetros de coeficiente de textura, tamaño de cristal y parámetro de red para las capas de ZnO dopadas con Al, se realizó el mismo proceso para las capas dopadas con Mg. En la Figura 7.6 se muestra el coeficiente de textura de las películas de ZnO dopadas con Mg (a) y el tamaño de cristal de las capas en función de la concentración del dopante (b). En este caso el texturado de las capas en función de la concentración de Mg es constante a lo largo de las concentraciones. Con relación a las capas que fueron dopadas con Al, éstas tienen una fuerte orientación del pico (0 0 2) mientras que las capas dopadas con Mg no siguen una tendencia con el dopante. Por otro lado en la Figura 7.6 (b) se observa la disminución del tamaño del cristal en las capas con el incremento de la concentración de Mg. En este caso el tamaño de cristal aumenta para la concentración de 0.15% y decrece suavemente con el aumento de la concentración de Mg en la estructura. Estos tamaños de cristal y la tendencia que se observa, ha sido reportada por otros autores [174, 175].



**Figura 7.6:** Efecto de la concentración de Mg sobre el tamaño de cristal y el texturizado de las películas de ZnO.

Los comportamientos presentados hasta esta parte, son acordes con el hecho de que a mayor concentración de impurezas en la estructura, éstas generan una mayor cantidad de centros de nucleación y por ende la reducción del tamaño del cristal con el aumento de la concentración de Mg en las capas.

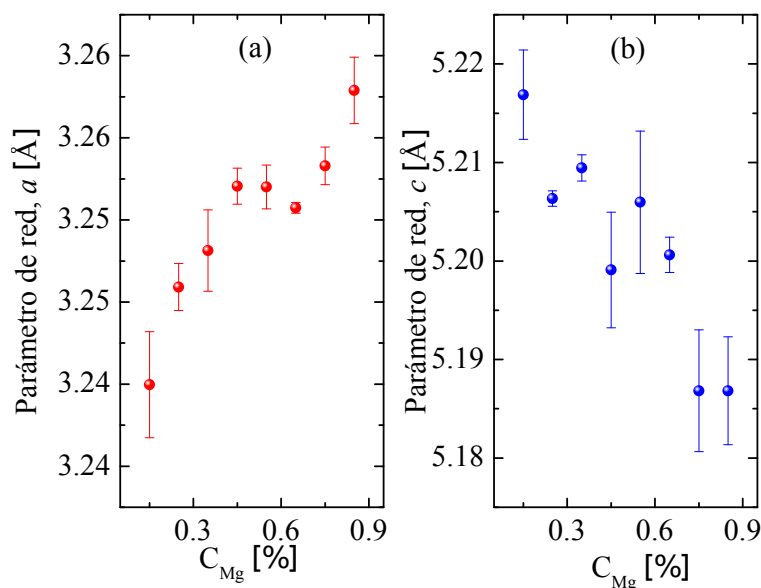
En la Figura 7.3 se presentaron los difractogramas de rayos X para las muestras de ZnO que fueron dopadas con Mg. En ésta se detalló un cambio sistemático del pico (0 0 2) desde bajos ángulos hacia ángulos altos en  $2\theta$  con el incremento de la concentración de Mg en las capas de ZnO desde 0 % hasta 0.75 %.

La repercusión del corrimiento del pico (0 0 2) se observa en la Figura 7.7, en donde se muestra la variación de los parámetros  $c$  y  $a$  en función del incremento de la concentración de Mg. Al igual que sucedió con las muestras de ZnO dopadas con Al, encontramos una variación lineal de los valores de  $c$  y  $a$  con el incremento de la concentración de Mg (en el rango de 0 a 0.75 %). Se destaca que tienen comportamientos opuestos, mientras  $a$  aumenta,  $c$  disminuye con el incremento de la concentración de Mg.

Las respectivas ecuaciones de  $c(x)$  y  $a(x)$ , para  $x \leq 0.75$  son las siguientes (en Å),

en donde  $x$ =concentración de Mg en la capa de ZnO:

$$c(x) = 5.22 - 0.04x, \quad y \quad a(x) = 3.25 + 0.02x \quad (7.2)$$

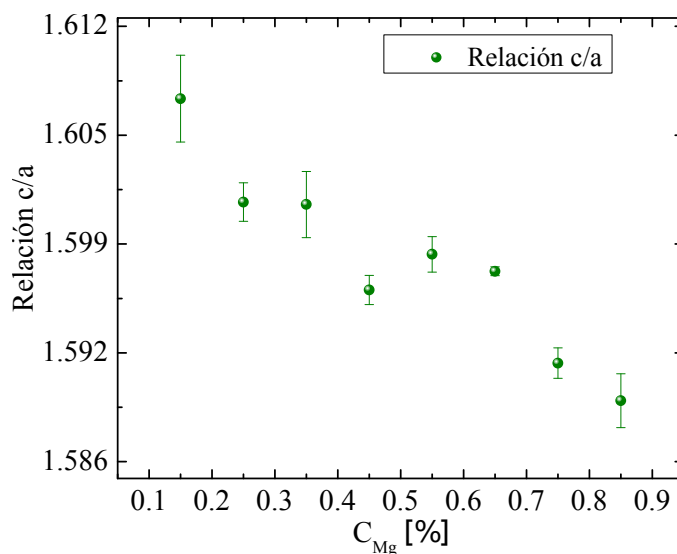


**Figura 7.7:** Cambio de los valores de  $c$  y  $a$  en las películas de ZnO en función de la concentración de Mg.

Este efecto del dopante sobre la estructura cristalina del ZnO ha sido reportado por otros autores [174, 176, 177], pero las vías de síntesis y deposición difieren de los utilizados en este trabajo.

Las variaciones de  $a$  y  $c$  en función de la concentración de Mg son atribuidas a sustituciones en la red por iones de menor tamaño, en este caso se debe a la sustitución de Zn por Mg. Esto acarrea una disminución en la relación  $c/a$  (ver Figura 7.8) con la variación de la concentración de Mg.

En recientes reportes sobre películas de  $Mg_xZn_{1-x}O$  obtenidas por sol-gel [178], mostraron que éstas siguen la ley de Vegard sólo hasta valores de  $x = 0.05$  ( $x$  corresponde a la concentración de Mg). Esto significa que para los parámetros de red que no siguen esta ley, existe la posibilidad de observar fases segregadas. Estas fases pueden aparecer cuando el Mg no se encuentra en equilibrio estequiométrico en la estructura del ZnO. En nuestro caso sería el rango de 0.05 a 0.75. Sin embargo, tales inhomogeneidades en nuestras capas no son observadas ya que no se presentaron desviaciones en estos rangos para los parámetros  $a$  y  $c$ , que no estén en acuerdo con la ley de Vegard.



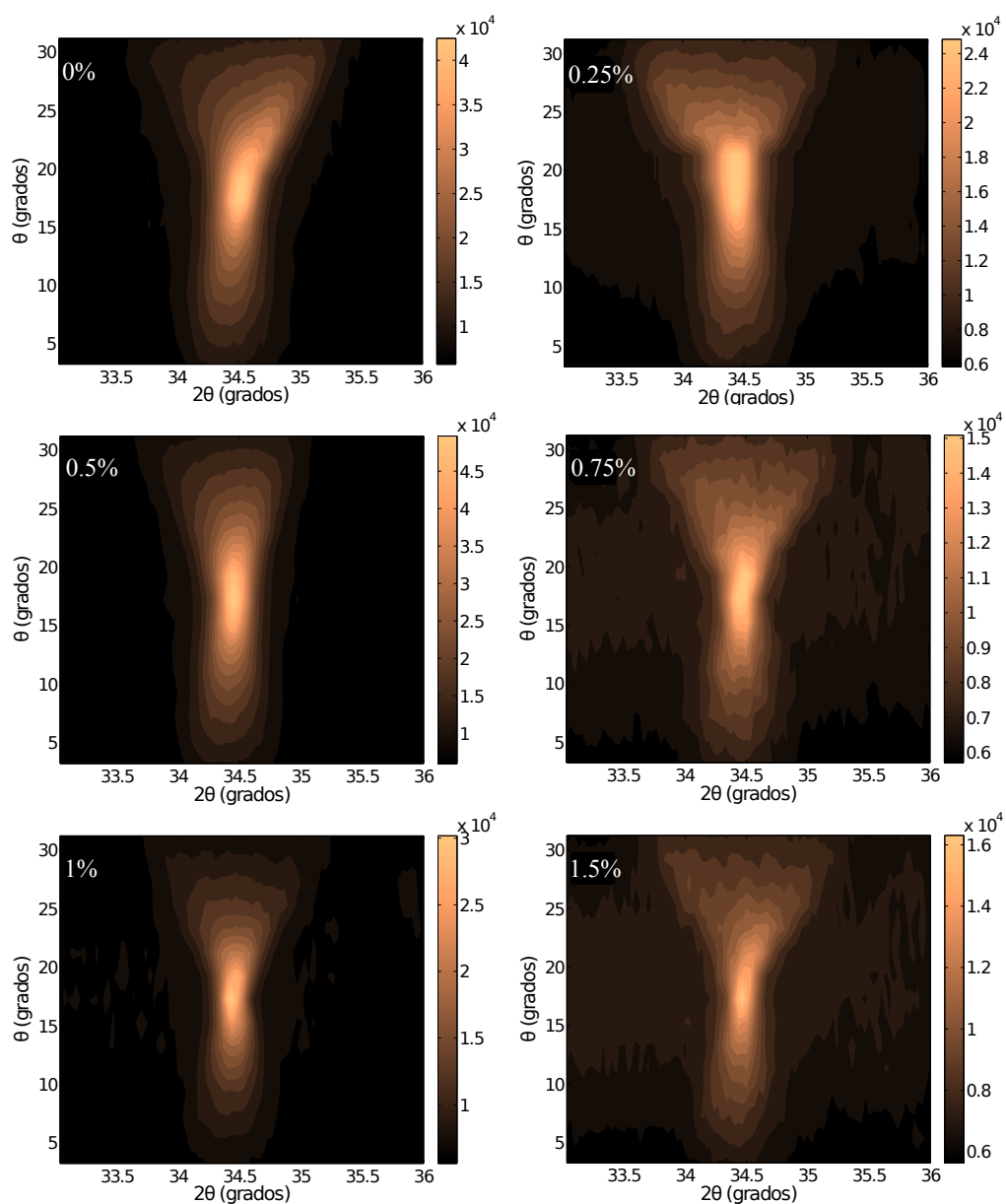
**Figura 7.8:** Variación de  $c/a$  para las películas de ZnO dopadas con Mg, en función de la concentración del dopante en mención.

### 7.1.1 Mosaicidad estructural

Una vez más con el ánimo de entender un poco más sobre el comportamiento de la estructura cristalina de las capas con la adición de aditivos o dopantes, se realizaron mediciones de mosaicidad cristalina o texturizado de las capas. Éstas mediciones se realizaron sobre el pico (0 0 2) de las capas de ZnO dopadas con Al y Mg, para todas las concentraciones de dopantes utilizadas. Como se mencionó en la sección 4.3 y en la sección 3.5 del capítulo 4 y 3, respectivamente. Estas mediciones consisten en curvas de basculamiento (rocking) que se adquieren alrededor del ángulo de difracción que posee un máximo de intensidad. Este procedimiento se detalló en la sección 4 [116, 118].

Los resultados para las muestras de ZnO dopadas con Al se muestran en la Figura 7.9. Estos mapas de contorno se muestran en función de  $2\theta_B$  y como se describió en la parte experimental, fueron adquiridos variando  $\theta$  en intervalos de  $2^\circ$  para obtener una distribución de intensidades para cada valor de rocking. Para las diferentes concentraciones de Al se presentan los picos bien definidos y centrados en  $2\theta = 34.4^\circ$ ,  $\theta = 17.21^\circ$ , con una intensidad prominente para la muestra de ZnO que fue dopada con 0.5% de Al. También se puede observar un ensanchamiento del mapa de contorno cuando este llega a valores extremos en  $\theta$ , es decir cerca a  $5^\circ$  y  $31^\circ$ . Este efecto se observa marcadamente en todas las muestras excepto en la que fue dopada con 0.5% de Al.

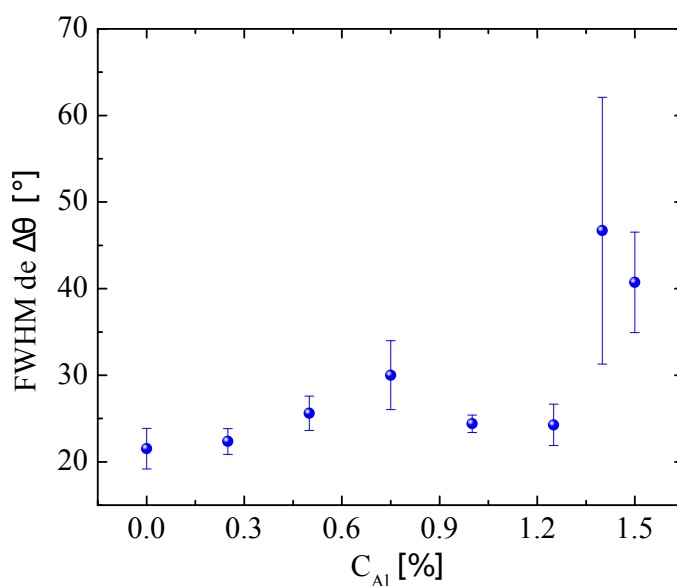
## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis



**Figura 7.9:** Mapas de contorno ( $2\theta, \theta$ ) de los difractogramas de rayos X de las películas de ZnO:Al depositadas sobre vidrio, para las diferentes concentraciones de Al, tomando como centro los ángulos  $2\theta = 34.4^\circ$  y  $\theta_B = 17.2^\circ$ .

Este ensanchamiento es bastante evidente para las muestras con concentraciones de 0.25 %, 0.75 % y 1.5 % (El pico sufre una deformación en  $\theta$ ). Dicho ensanchamiento es un indicio de que la capa de ZnO esta perdiendo su orientación inicial debida a las dislocaciones presentes en el material, que son originadas por la presencia de bordes de grano y la consecuente deformación de las siguiente capa depositada. De la misma

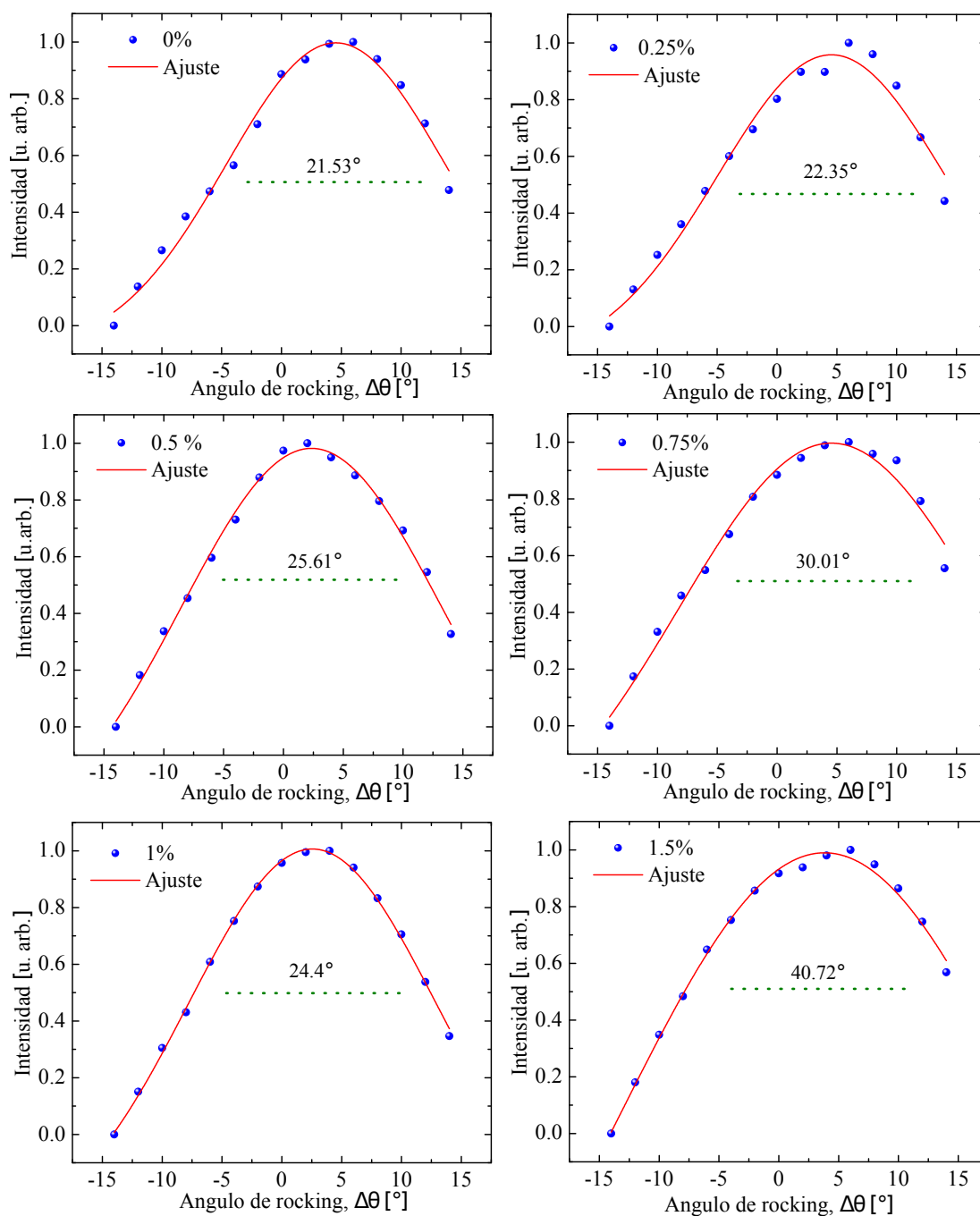
manera que se realizó para las capas de  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , se extrajeron los datos referentes a las curvas de basculamiento de los mapas de contorno. Éstas curvas de basculamiento se presentan en la Figura 7.11 y fueron adquiridas integrando cada difractograma de rayos X en función de  $2\theta$  para cada  $\theta$  medido en la dirección  $[0\ 0\ 2]$  del difractograma de rayos X del ZnO. Los resultados de la integral se grafican en función de la diferencia  $\Delta\theta = \theta_B - \theta$ . Las diferentes curvas de basculamiento que se presentan en ésta figura, corresponden a todas las concentraciones de Al utilizadas a lo largo de este trabajo. En éstas se muestran los anchos a la altura media de la gaussiana (FWHM), indicando el grado de desorientación cristalina en cada capa. Estos valores superan a los reportados por algunos autores [179] quienes publican valores 100 veces más chicos, atribuyendo estos a un crecimiento epitaxial del ZnO sobre un sustrato monocristalino. Por lo tanto, el mecanismo de crecimiento en nuestras capas difieren de un crecimiento epitaxial, posiblemente debido a que partimos de un sustrato amorfo como el vidrio (Borofloat).



**Figura 7.10:** Variación del ancho a la altura media de la gaussiana (FWHM) con el incremento de la concentración de Al.

En la Figura 7.10, podemos ver como aumenta sutilmente el ancho a la altura media de los datos de basculamiento que fueron ajustados con gaussianas para obtener el grado de desorientación en las capas de ZnO. Estos tienden a aumentar con el incremento de la concentración de Al en la estructura del ZnO.

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis



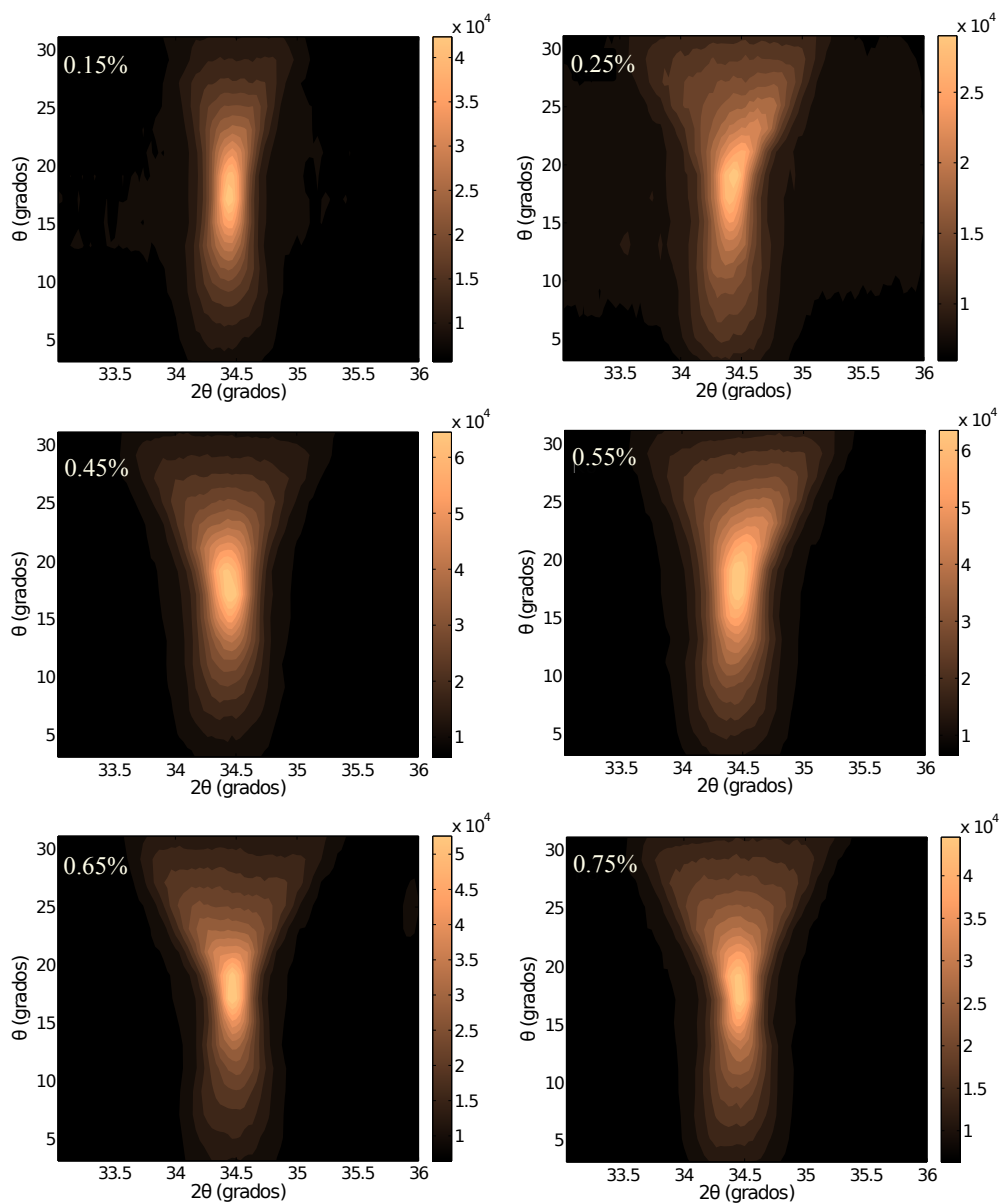
**Figura 7.11:** Curvas de Rocking obtenidas para las películas de ZnO:Al con diferentes concentraciones de Al. Se utilizó la dirección [0 0 2] del espectro alrededor de  $2\theta_B = 34.2^\circ$  y  $\theta_B = 17.12^\circ$ .

Y puede complementarse con las curvas del grado de texturizado, que fueron calculados en la Figura 7.4 y que indican que la concentración de Al influye en la aparición



## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis

de otras direcciones cristalinas, aumentando así el grado de mosaicidad o texturado de las capas de ZnO.

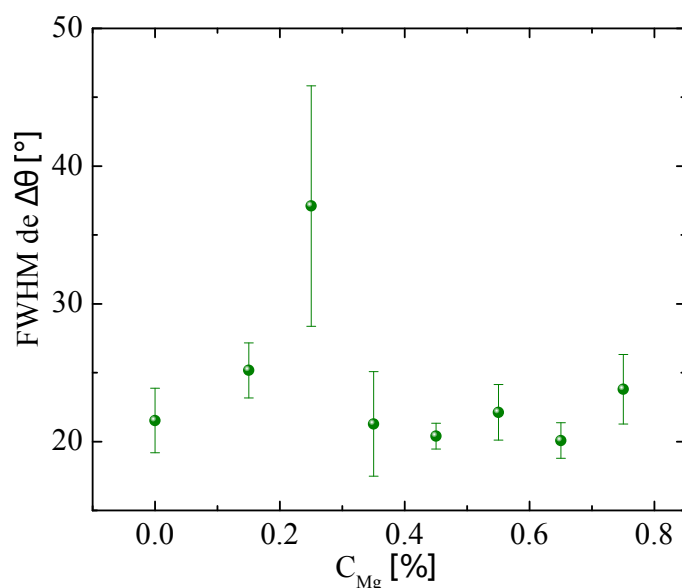


**Figura 7.12:** Mapas de contorno ( $2\theta, \theta$ ) de los difractogramas de rayos X para las películas de ZnO:Mg depositadas sobre vidrio, para las diferentes concentraciones de Mg, tomando como centro los ángulos  $2\theta = 34.4^\circ$  y  $\theta_B = 17.2^\circ$ .

También se procedió con las películas de ZnO que fueron dopadas con Mg en el

intervalo de 0.15 % a 0.75 %. Éstas mediciones de mosaicidad (mapas de contorno) se muestran en la Figura 7.12. El intervalo de adquisición fué igual que para las muestras dopadas con Al (33°-36°) y fué adquirido con una frecuencia de 2° en  $\theta$ . En ésta figura no se muestra el mapa de contorno de la muestra de ZnO sin dopar, ya que fué descrita en la Figura 7.9.

En la Figura 7.12 se observa para el caso del dopante de Mg una tendencia similar a las obtenidas en las películas de ZnO dopadas con Al. Esta tendencia, se refiere al ensanchamiento del pico a lo largo del eje Y en  $\theta$  conforme la concentración de Mg aumenta. Es de destacar que la capa que fué dopada con 0.15 % de Mg muestra un pico agudo centrado en 34° en  $2\theta$  y el cual no posee tal dispersión hacia los extremos en  $\theta$ . Con esto se considera que ésta muestra de ZnO posee menos mosaicos cristalinos en su estructura, ya que su forma en el mapa de contorno tiende al ideal que sería una delta de Dirac (Esto aplica para materiales completamente mono-cristalinos).

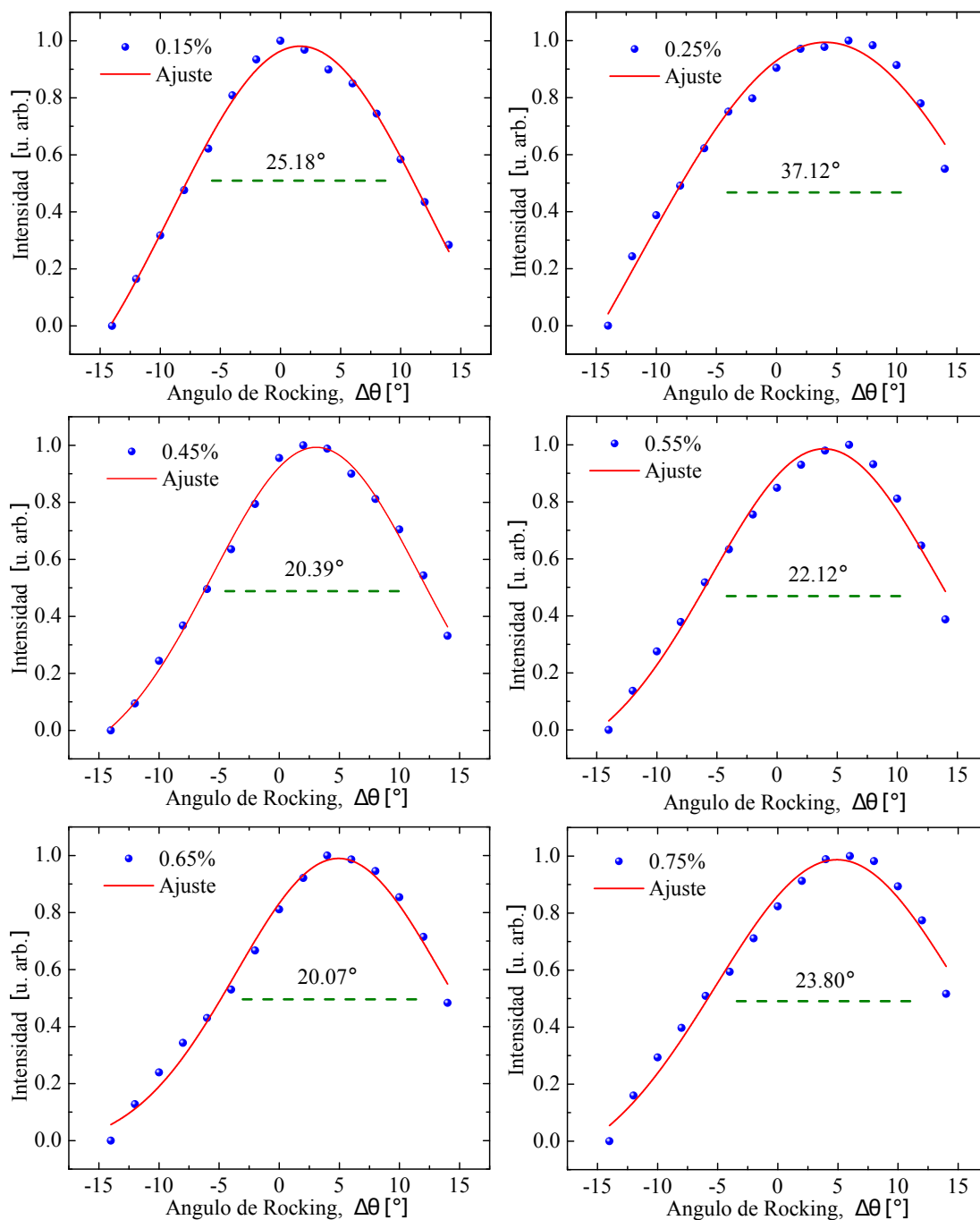


**Figura 7.13:** Variación del ancho a la altura media de la gaussiana (FWHM) con el incremento de la concentración de Mg.

El análisis detallado de estos mapas de contorno se muestran en la Figura 7.13 en donde se gráfica el resultado del ancho a la altura media de las distribuciones de rocking (ver Figura 7.14). Aunque en la Figura 7.12 se observa una sutil tendencia del ensanchamiento del pico central (0 0 2) con el incremento de Mg en la estructura del ZnO. Esto no se reproduce en los datos extraídos de las curvas de rocking (Figura 7.14), ya que el FWHM en función de la concentración del dopante parece ser constante a lo

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis

largo de este último. Sólo el ancho de la curva de rocking de la muestra dopada con 0.25% de Mg muestra un valor muy grande, del orden de  $37^\circ \pm 17^\circ$ .



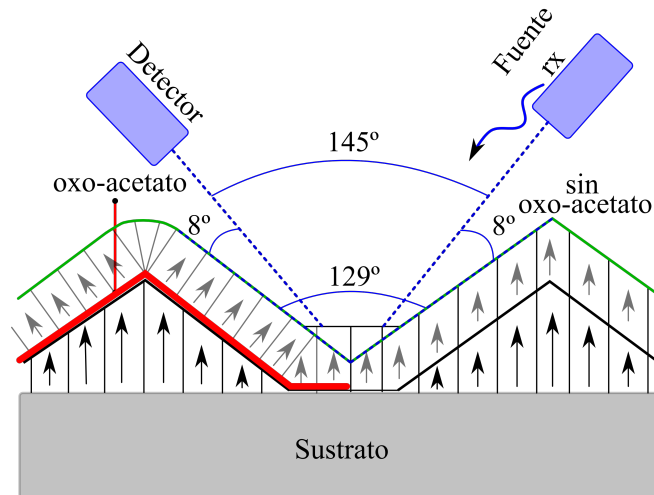
**Figura 7.14:** Curvas de Rocking obtenidas para las películas de ZnO:Mg con diferentes concentraciones de Mg. Se utilizó la dirección [0 0 2] del espectro alrededor de  $2\theta_B = 34.2^\circ$  y  $\theta_B = 17.12^\circ$ .

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis

Estos valores de rocking muestran que la película de ZnO dopada con 0.65 % de Mg tiene un ancho de  $20.07^\circ$ , el cual se debe a que en el mapa de contorno los picos para cada  $\theta$  son más agudos e intensos a medida que se acerca al valor de  $17.2^\circ$  en  $\theta$ . Por consiguiente, ésta película tendría menos formación de mosaicos cristalinos a medida que crece.

Los comportamientos descritos para las capas dopadas con Mg y Al a través de los mapas de contorno de  $\theta$  en función de  $2\theta$  (Figuras 7.9 y 7.12), presentaron ensanchamientos en los extremos de  $\theta$  en  $8^\circ$  al rededor del pico central en  $17.2^\circ$ . En algunos casos este ensanchamiento al rededor del pico bajo estudio (0 0 2) es simétrico (Al-0.5 % y 1 %; Mg-0.15 % y 0.45 %).

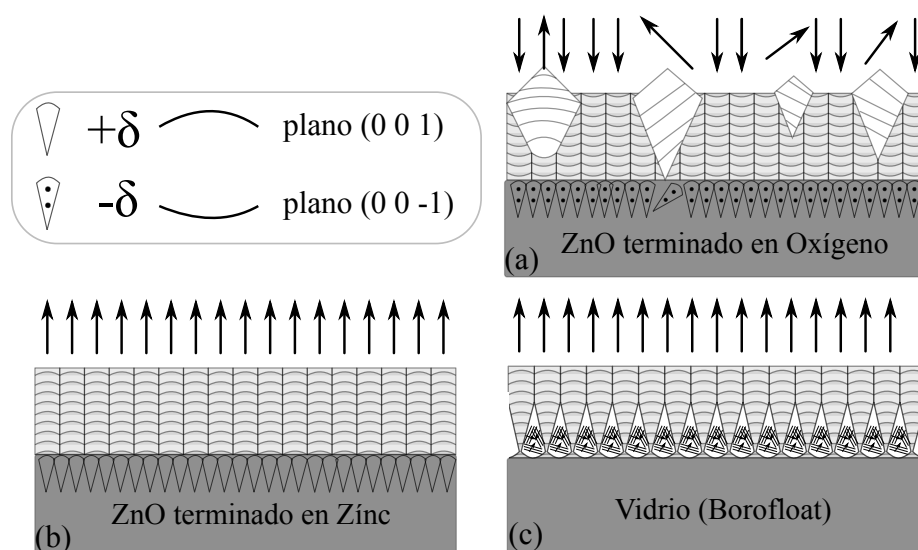
Éstas deformaciones de los mapas de contorno (mosaicidad de las capas) las atribuimos a tensiones generadas por la segunda fase del compuesto de oxo-acetato de zinc [169] entre las sucesivas capas de ZnO:Al ó ZnO:Mg que se van depositando sobre el sustrato. La segunda fase actúa como una capa de reinicio del crecimiento de la estructura y tiende a re-orientar el eje normal de crecimiento (eje  $c$ ) [180]. El efecto de la segunda fase en el ZnO se valida, ya que en los difractogramas de rayos X observados en las figuras 7.3 y 7.2 se confirmó la presencia de una fase de oxo-acetato de zinc (este fué etiquetado con \*).



**Figura 7.15:** Esquema del crecimiento policristalino de una muestra de ZnO:Al. En la zona de la izquierda se muestra una capa interfacial de oxo-acetato de zinc y a la derecha se muestra la interfase sin esta capa. El ángulo entre la fuente de rayos X y el detector, satisface la condición de Bragg para el pico (0 0 2). Las flechas indican la dirección del eje  $c$  de este plano. Se destaca que los tamaños de grano y ángulos no están a escala [181].

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis

En el esquema que se presenta en la Figura 7.15, se observa geoméricamente el efecto que induce una superficie texturada sobre la respuesta de las mediciones de mosaicidad. En ésta figura se muestra el ángulo entre la fuente de rayos X y el detector cuando estamos en la presencia del pico (0 0 2). Este ángulo es de  $180^\circ - 35^\circ = 145^\circ$  (Esto se observa esquemáticamente en la Figura 7.15). El ángulo promedio de la abertura en estructuras de ZnO:Al texturadas oscila entre  $120^\circ$  y  $140^\circ$  [181, 182]. Entonces, cuando la muestra se fija en ángulos mayores a  $8^\circ$ , algunas regiones de la superficie no son expuestas a los rayos X que entran a la muestra. Por lo tanto, si el ángulo de rocking aumenta, la señal decrece debido a que los rayos X antes de difractar en algún plano tienen que atravesar un espesor mayor de ZnO [133]. Estos efectos sobre las capas de ZnO han sido estudiados más a fondo por diferentes autores [183, 184], que han sintetizado películas delgadas de ZnO epitaxialmente con terminaciones de Zn en la superficie. También han estudiado el efecto de las tasa de crecimiento sobre diversos sustratos (mono-cristales). En síntesis, estos autores concluyen que es más eficiente la deposición de átomos de Zn sobre superficies que poseen terminaciones de Zn, que sobre superficies que terminan con átomos de oxígeno. En la Figura 7.16 se muestran 3 modelos de crecimiento de ZnO, sobre mono-cristales y sobre vidrio. Los mono-cristales tienen depósitos de ZnO con terminaciones de O (a) y Zn (b). Estos procesos de crecimiento fueron estudiados para explicar crecimientos del tipo epitaxial obtenidos por “sputtering” [184].



**Figura 7.16:** Modelos de crecimiento para el ZnO. (a) monocristal con ZnO que crece sobre terminaciones de oxígeno, (b) monocristal con ZnO sobre terminaciones de Zn, y (c) sobre vidrio, las flechas indican la dirección [0 0 1] [133].

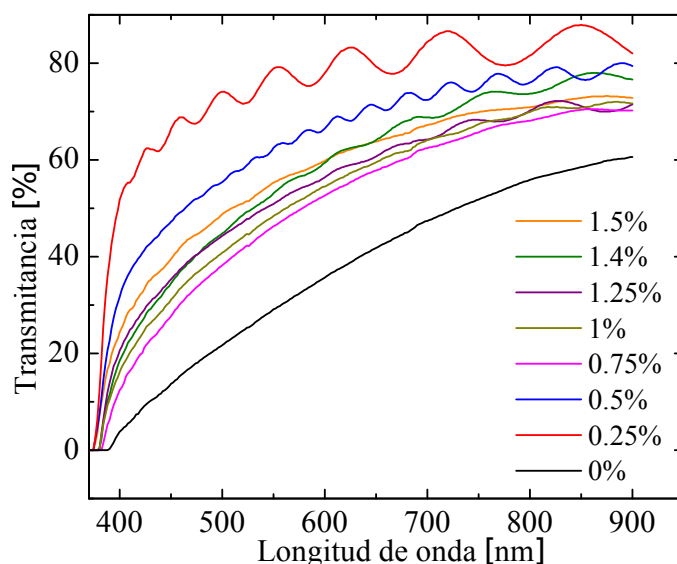
En la Figura 7.16 (a) se muestra el caso en que el texturado de la superficie, se produce debido a que las fronteras de grano colapsan sobre las columnas (epitaxiales) generadas en superficies que terminan con iones oxígeno. Éstas deformaciones también puede ocurrir por el cambio de polaridad de estas terminaciones al inicio del proceso de crecimiento [185]. Por lo tanto, aunque se inicie con una estructura epitaxial como la de la Figura 7.16 (b) en donde el ZnO se deposita sobre terminaciones de Zn, la generación de bordes de grano y por ende la aparición de otras orientaciones es inevitable por la presencia de iones oxígeno que influyen en el desborde o colapso de las columnas [184]. El tercer caso que se muestra en la Figura 7.16 (c), se ajusta a las condiciones de crecimiento utilizadas en este trabajo para las muestras de ZnO:Al. Ésta figura muestra que inicialmente el ZnO crece en diferentes direcciones, pero esas primeras monocapas de ZnO generan una semilla epitaxial para que las siguiente capa, copie la orientación preferencial. Pero como se observó en las figuras de mosaicidad nuestras capas están texturadas, por consiguiente la deformación por defectos de borde, y desborde de dominios generan otras orientaciones en las capas de ZnO que se crecieron sobre vidrio.

### 7.1.2 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas que se analizan en este apartado fueron obtenidas a través de la implementación del efecto Hall sobre las películas de ZnO dopadas con Al y Mg. Para tener una mejor comprensión de estas propiedades fué necesario conocer el espesor de las películas depositadas, para esto se calculó el espesor de las mismas por medio de los espectros de transmitancia (ver ecuación 3.5 [119]). Para mayores espesores, la transmitancia disminuye y por esto es necesario el uso del MO, ya que los espesores entran en el rango de esta técnica.

En la Figura 7.17 se muestran los espectros de transmitancia de las películas de ZnO que fueron dopadas con Al. Todas las muestras son transparentes, aunque los dopajes de Al entre 0.75 % y 1.5 % presenta un 10 % menos de transmisión de luz que la muestra dopada con 0.25 %. También cabe destacar que la muestra de ZnO que no presenta adición de dopantes, está por debajo del 60 % de transmitancia. Estos efectos del dopante sobre el aumento de la transmitancia han sido reportados por otros autores [186]. En nuestras capas el máximo valor de transmitancia alcanzado es para la muestra de ZnO dopada con 0.25 % de Al. Excepto esta muestra, el resto de capas no tiene una tendencia con el incremento de la concentración de Al. Aunque no es muy claro el borde de absorción en los espectros de transmitancia. Este se observa mejor definido para las

muestras dopadas con 0.25 % y 0.5 %.



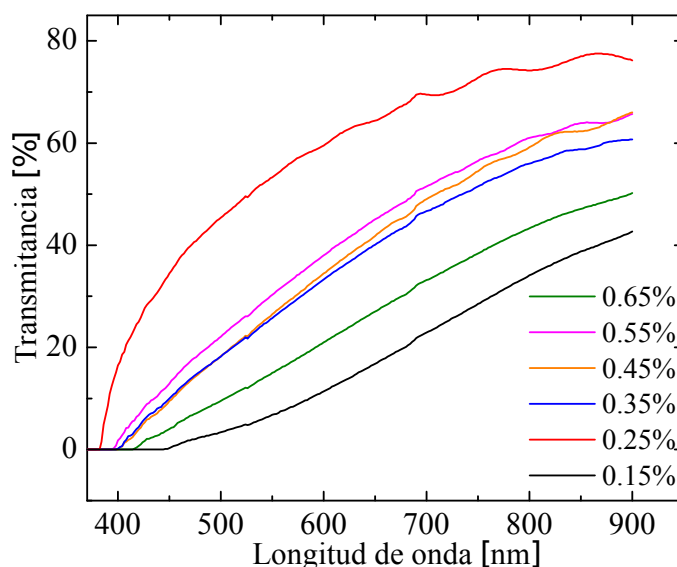
**Figura 7.17:** Espectros de transmitancia en función de la longitud de onda, de las capas de ZnO sin y con adición de Al. Cada espectro está etiquetado con su respectiva concentración de Al.

Estos valores de espesor se obtuvieron con la ecuación 3.5 [119] y tomando  $n \sim 2.1$  [121]. En la tabla 7.1 se muestran los valores de espesor para todas las capas de ZnO que fueron dopadas con Al.

% de Al	0	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.4	1.5
<i>Espesor (nm)</i>	2035.7	1237.7	2985.5	1820	2657.7	1769.5	1621.9	1208
<i>Error (nm)</i>	$\pm 112.7$	$\pm 17.8$	$\pm 52.4$	$\pm 62$	$\pm 134.7$	$\pm 36.7$	$\pm 24.8$	$\pm 76$

**Tabla 7.1:** Espesores obtenidos a través de los espectros de transmitancia que se mostraron en la Figura 7.17. Cabe mencionar que el espesor de la muestra de ZnO con 0 % de Al fue obtenido a través de la imagen de perfil tomada con el microscopio óptico (ver sección 3.5).

De la misma forma que se hizo para los espectros de transmitancia de las muestras de ZnO dopadas con Al, se realizó la adquisición de los espectros de transmitancia del ZnO dopado con diferentes porcentajes de Mg. En la Figura 7.18 se observan los espectros de transmitancia para las muestras de ZnO dopadas con Mg y depositadas sobre los sustratos de vidrio.



**Figura 7.18:** Espectros de transmittancia en función de la longitud de onda, de las capas de ZnO sin y con adición de Mg. Cada espectro está etiquetado con su respectiva concentración de Mg.

La presencia de oscilaciones debidas a las interferencias con el sustrato, solo se observan para las muestras de 0.25 %, 0.55 % y 0.45 %. A su vez el borde de absorción solo se presenta para la película con 0.25 % de Mg. De dicha película se destaca su alta transmittancia, ya que cerca del 75 % de la luz pasa a través de ésta. Con respecto a las películas que fueron dopadas con otros porcentajes de Mg, diferente al de 0.25 %, estas poseen valores de transmittancia muy bajos (por debajo del 60 %).

% de Mg	0.15	0.25	0.25	0.45	0.55	0.65	0.75
<i>Espesor (nm)</i>	2668.4	1719.2	3938.4	2423.9	3351.2	2709	3158
<i>Error (nm)</i>	±331.2	±63.5	±55.8	±43.9	±16.7	±239	±318

**Tabla 7.2:** Espesores obtenidos a través de los espectros de transmittancia que se mostraron en la Figura 7.18. Cabe mencionar que los espesores de las muestras de ZnO con 0.15 %, 0.65 % y 0.75 % de Mg fueron obtenidos a través de la imagen de perfil tomada con el microscopio óptico (ver sección 3.5).

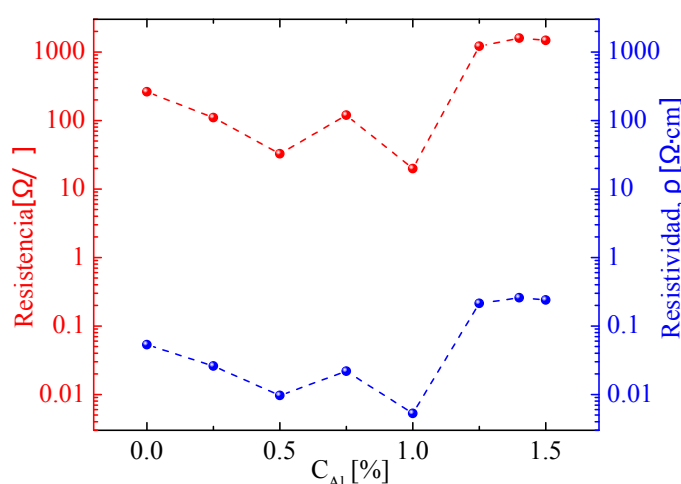
Ésta caracterización se realizó por medio de la técnica de Hall, la configuración que implica esta técnica se describió en la sección 3.6. Con dicha técnica se obtuvieron los parámetros característicos en las capas de ZnO, tales como la resistividad, densidad de portadores, tipo de portador ( $p$  ó  $n$ ) y la movilidad de los mismos.

Los resultados de Hall para las capas de ZnO que fueron dopadas con Al, muestran



que las capas tienen un caracter tipo n.

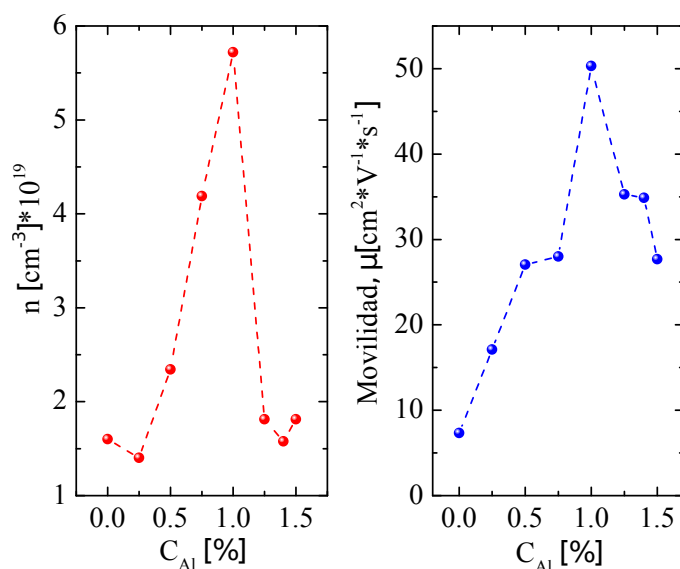
Las variaciones de resistencia, resistividad ( $\rho$ ), densidad de portadores( $n$ ) y movilidad ( $\mu$ ) en función de la concentración de aluminio en las películas de ZnO:Al se muestran en las Figuras 7.19 y 7.20, respectivamente. Como se observa en la Figura 7.19, la resistencia y por ende la resistividad del material disminuyen casi 1 orden de magnitud con el incremento de la concentración de Al (1% de Al), luego aumenta drásticamente desde 1% de Al hasta 1.5%. Cabe mencionar que estos valores de resistividad son muchos más altos que los obtenidos para las películas de SnO<sub>2</sub>:F.



**Figura 7.19:** Valores de resistencia y resistividad para las capas de ZnO que fueron dopadas con diferentes concentraciones de Al.

Esta disminución de la resistividad de 1 orden de magnitud desde 0% hasta 1% de Al también va acompañado de una variación de la movilidad y concentración de portadores en las capas de ZnO. Este efecto se presenta en la Figura 7.20, en donde la concentración de portadores aumenta hasta  $\sim 5.5 \times 10^{19} cm^{-3}$ , para una concentración de Al de 1%, de la misma manera para ésta concentración de 1% de Al, se alcanza el máximo de movilidad de  $50 cm^2/Vs$ . Luego de ésta concentración, ambos parámetros disminuyen con el incremento de la concentración de aluminio. *P. Sagar et al.* reportó valores de  $\mu_H = 53 cm^2/Vs$  en muestras de ZnO dopadas con Al [117].

Este incremento de la concentración de portadores y de la movilidad (hasta 1% de Al) es acorde con la disminución de la resistividad hasta el valor de concentración de 1% de Al. Esta variación de  $n$  y  $\mu$  puede ser entendida en términos de la posición de los iones de Al en la red del ZnO.

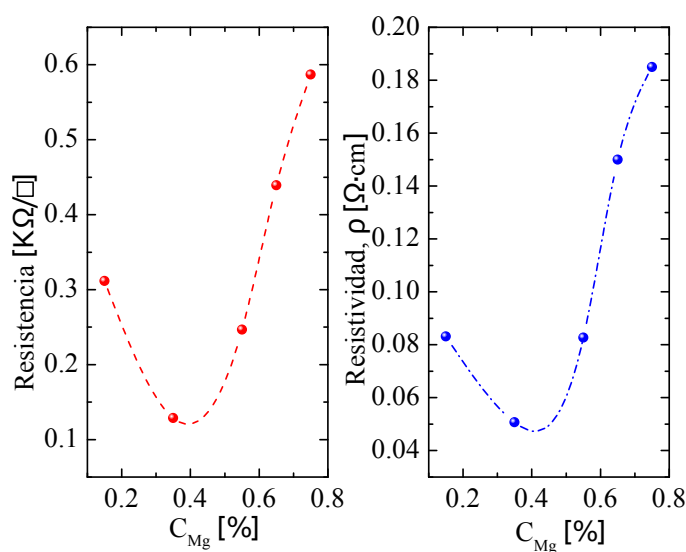


**Figura 7.20:** Concentración de portadores  $n$ , movilidad Hall  $\mu_H$  de las películas de ZnO:Al en función de la concentración de Al. Obtenidas por spray pirólisis.

Normalmente el ZnO crece como un semiconductor tipo  $n$  debido a la presencia de defectos nativos del material como defectos intersticiales, vacancias de oxígeno, o ambas. El comportamiento observado en nuestras capas, por debajo de niveles de Al del 1% es esperado debido al dopaje sustitucional de iones de  $\text{Al}^{+3}$  en sitios de  $\text{Zn}^{+2}$  (ver Figura 7.5, en donde se presentó la variación del parámetro de red con el dopaje de Al). Este proceso crea un extra de electrones libres en la banda de conducción. Por otro lado la disminución de  $n$  y de  $\mu$  para concentraciones de aluminio mayores al 1% puede ser atribuido a la ocupación intersticial del  $\text{Al}^{+3}$  en la red del ZnO. Este proceso tiende a generar distorsiones de la estructura cristalina. La presencia de este ion en sitios intersticiales y en fronteras de grano, actúa como centro de dispersión y resulta en una disminución de la movilidad y de la concentración de portadores. Este hecho se puede confirmar con la degradación estructural (Mosaicidad, Figura 7.9) en función de la concentración de Al, en donde observamos una tendencia de aumento en la formación de mosaicos cristalinos con el incremento de la concentración de Al (Figura 7.10). Cabe destacar que la película de 1%, que tiene las óptimas propiedades eléctricas, posee el menor ancho en la curva de rocking para las muestras dopadas. Indicando entonces la disminución de mosaicos cristalinos y por ende la menor degradación estructural.

En la Figura 7.21 se muestra el cambio de la resistividad desde  $8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  para 0.15% de Mg, llegando hasta  $5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  para 0.35% de concentración de Mg, valor en

el cual se presenta el mínimo de la resistividad. De este valor en adelante, la resistividad aumenta casi de forma lineal con el aumento de la concentración de Mg. La resistividad en estas capas de ZnO, esta asociado a la estructura de la película, tales con fronteras de grano, distorsiones internas y rugosidad superficial. También juega un papel importante el tipo de dopante, vacancias de oxígeno y presencia de Mg en sitios intersticiales [186, 187].

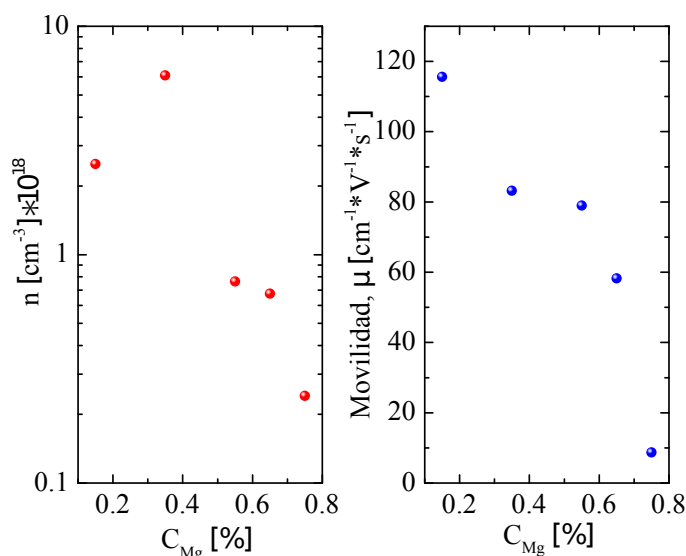


**Figura 7.21:** Valores de resistencia y resistividad para las capas de ZnO que fueron dopadas con diferentes concentraciones de Mg.

En nuestras capas encontramos a través de las mediciones de rayos X, que el tamaño de cristalito disminuye conforme aumenta la concentración de Mg en la película de ZnO (ver Figura 7.7). Por consiguiente, la disminución del tamaño de cristal con el aumento de la concentración de Mg permite inferir una mayor formación de fronteras de grano. Este efecto también se ve reflejado en la mosaicidad del material, ya que en el caso de las películas de ZnO que fueron dopadas con Mg, al aumentar este, la deformación de los mapas de contorno (ensanchamiento de  $\theta$  por la formación de una fase de oxoacetato de zinc interfacial produce un reinicio de la orientación del cristal, ver la Figura 7.15) es mayor, resultando entonces en una película con pocos caminos de conducción originados por deformaciones morfológicas.

En la Figura 7.22 se muestra la disminución de la densidad de portadores  $n$  y de la movilidad Hall  $\mu_H$ . La disminución de estos parámetros eléctricos con el aumento de la concentración de Mg en las capas de ZnO, suelen estar asociados a distintos motivos. Estos han sido tratados en otros trabajos y generalmente son descripciones

sobre la dispersión de portadores por el aumento de fronteras de grano, dispersión de portadores debido al aumento de impurezas en la película de ZnO, y finalmente la posibilidad de que haya un incremento en la masa efectiva de los electrones, debido a un ensanchamiento del “gap” en el ZnO [179, 188].



**Figura 7.22:** Concentración de portadores  $n$ , movilidad Hall  $\mu_H$  de las películas de ZnO:Mg en función de la concentración de Mg. Obtenidas por spray pirólisis

Hasta el momento y con los resultados obtenidos en la sección de rayos X y mosaicidad estructural, podemos atribuir esta degradación de  $n$  y  $\mu_H$  al ensanchamiento que presentan los mapas de contorno de las muestras de ZnO:Mg. Esto quiere decir que la disminución de la movilidad es originada por la desorientación que presentan las capas de ZnO al ser dopadas con Mg. Aumentando la dispersión de portadores por el incremento de defectos y generación de bordes de grano al aumentar la concentración de Mg en las películas de ZnO.

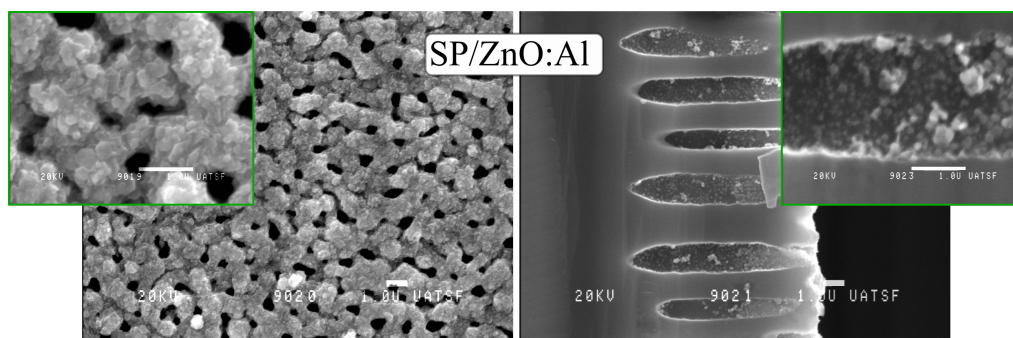
## 7.2 Heterojunturas SP/ZnO

En la sección 6.1 se describió la estructura del silicio poroso utilizado como sustrato base de las heterojunturas que se obtienen con los TCO. Los detalles de esta estructura se observan en la Figura 6.1.

En ésta sección se utilizó un sustrato de silicio poroso, el cual se obtuvo con el procedimiento que se detalló en la sección 3.1. El proceso utilizado solo difiere en

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis

el tipo de resistividad que posee el c-Si tipo  $p$  (35–50  $\Omega\text{cm}$ ). En la Figura 7.23 se muestran las imágenes SEM de la superficie y perfil de un sustrato de silicio poroso con la superficie totalmente cubierta de ZnO:Al (depósito de ZnO:Al (1% de Al) realizado con la técnica de spray pirólisis), en donde se puede apreciar un crecimiento columnar de las estructuras hexagonales en la superficie del sustrato. De la misma manera que se mostró en la Figura 6.1 (ampliación de la superficie), se hace énfasis sobre la presencia del material conductor en la pared del poro de silicio. Si bien el poro no está totalmente cubierto, el contacto ZnO:Al/semiconductor poroso es efectivo en la superficie por la homogeneidad de la capa de ZnO:Al, y se resalta el hecho de que parte del material depositado haya penetrado al interior de poro. Esto nos permite confirmar la formación de una interfase SP/ZnO.

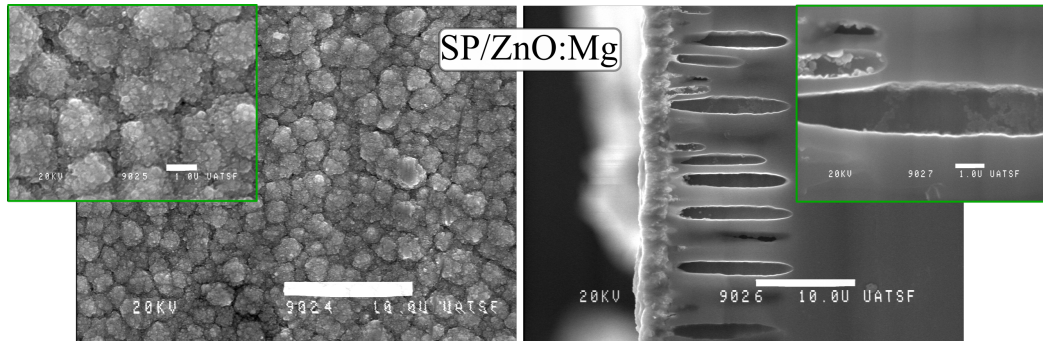


**Figura 7.23:** Imágenes SEM de la superficie y sección transversal, para la muestra de ZnO:Al dopado con 1% de Al. Las barras blancas corresponden a  $1\mu\text{m}$  para las imágenes del perfil y superficie, al igual que las ampliaciones que muestran en más detalle la superficie y el perfil de la heterojuntura.

En la Figura 7.24 se muestran los depósitos de ZnO dopado con Mg sobre la superficie del silicio poroso. Cuando esta imagen es comparada con las micrografías que se muestran en la Figura 7.23, es claro que el ZnO:Mg cristalino se deposita a lo largo de la superficie llenando completamente la entrada del poro. El detalle del perfil en la Figura 7.24, presenta un leve cubrimiento por parte del ZnO:Mg en algunas zonas de la pared del poro, mientras que los poros que no alcanzan la longitud de  $15\mu\text{m}$ , muestran una mayor densidad de cristales al interior del poro.

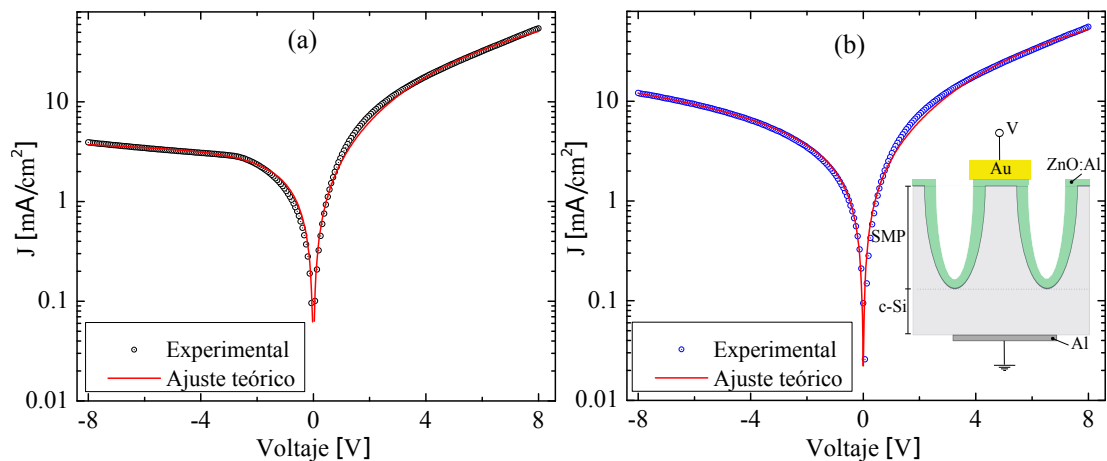
Después de haber caracterizado estructural y morfológicamente los depósitos de ZnO:Al y ZnO:Mg sobre sustratos de vidrio y Silicio macroporoso, se caracterizó eléctricamente este último. Esta caracterización se realizó de la misma manera que para las heterojunturas de SP/SnO<sub>2</sub>:F, utilizando el montaje descrito en la sección 3.6.

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis



**Figura 7.24:** Imágenes SEM de la superficie y sección transversal, para la muestra de ZnO:Mg dopado con 0.35 % de Mg. Las barras blancas corresponden a  $10\ \mu\text{m}$  para la imágenes del perfil y superficie. Las barras blancas para las ampliaciones que muestran en más detalle la superficie y el perfil de la heterojuntura corresponden a  $1\ \mu\text{m}$ .

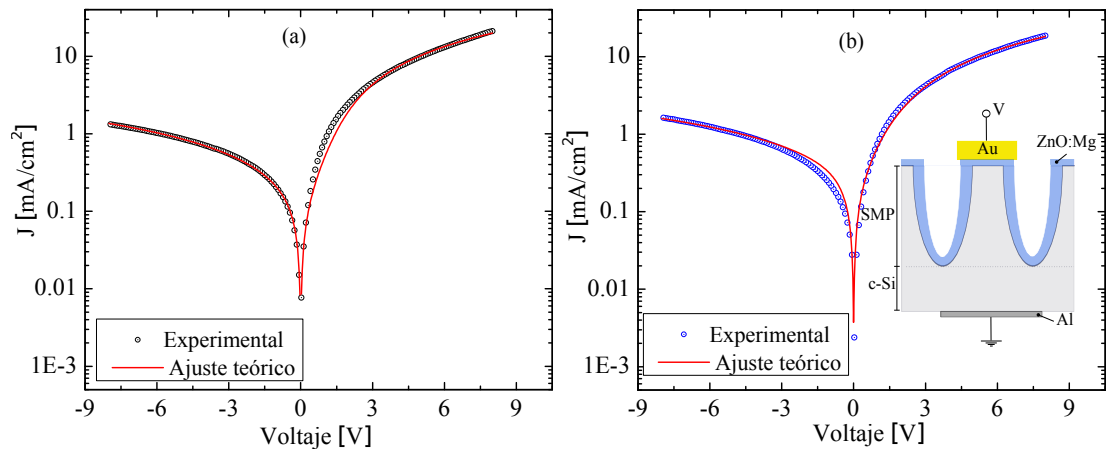
El resultado de ésta caracterización se muestra en la Figura 7.25. Ésta muestra la curva J-V de la heterojuntura de c-Si/SP/ZnO:Al en el rango de -8V a 8V en un gráfico semi-logarítmico para el eje Y. El voltaje fué aplicado entre el pin recubierto de oro (contacto frontal) y el contacto trasero de aluminio, como se muestra en el inserto de la misma figura. Los dispositivos con esta configuración usualmente tiene efectos rectificantes, debido a la formación de una barrera en la interfase de la heterojuntura.



**Figura 7.25:** Características J-V de la heterojuntura c-Si/SP/ZnO:Al, en condiciones de oscuridad e iluminada. La curva a oscuras (a) presenta un comportamiento rectificante en voltajes inversos, similar al diodo convencional. Cuando es iluminada (b) genera un efecto fotovoltaico con un  $V_{oc}$  de 68 mV y una  $I_{sc}$  de  $3\ \text{mA}/\text{cm}^2$ . En la figura también se incluye el ajuste realizado con el modelo de diodo simple. También se muestran el diagrama del dispositivo.

Los mecanismos de transporte asociados son similares a los observados en heterojunturas p-n normales [12], mostrando una relación de rectificación a oscuras de

aproximadamente  $15$  en  $\pm 8V$ . Cuando la muestra es iluminada (Figura 7.25(b)) presenta un efecto fotovoltaico y la corriente en reversa aumenta 5 veces para voltajes de reversa de  $-8V$ . El valor de voltaje de corto circuito es de  $68$  mV y la corriente de corto circuito es de  $3$  mA/cm<sup>2</sup> cuando es iluminada con una intensidad de luz de  $110$  mW/cm<sup>2</sup>. En la Figura 7.26 se presenta la curva J-V de la heterojuntura formada entre el SP y el depósito de ZnO:Mg. En ésta es claro detallar el efecto rectificante asociado a la barrera formada entre el óxido transparente y el semiconductor de Silicio poroso. Ésta relación de rectificación ( $I_D/I_R$ ) de  $16.15$  en  $\pm 8V$  es bastante similar a la obtenida en la heterojuntura de SP/ZnO:Al. Cuando la curva J-V es obtenida en condiciones de iluminación, el efecto fotoeléctrico es deficiente en comparación con la heterojuntura detallada en la Figura 7.25. Ya que la unión de SP/ZnO:Mg presenta un voltaje de corto circuito de  $37$  mV y una corriente de corto circuito de  $1.14$  mA/cm<sup>2</sup>. Aunque en este caso el efecto rectificante está presente, la heterojuntura que contiene Mg es menos eficiente con respecto a la obtenida con el dopante de Al.



**Figura 7.26:** Características J-V de la heterojuntura c-Si/SP/ZnO:Mg, en condiciones de oscuridad e iluminada. La curva a oscuras (a) presenta un comportamiento rectificante en voltajes inversos, similar al diodo convencional. Cuando es iluminada (b) genera un efecto fotovoltaico con un  $V_{oc}$  de  $37$  mV y una  $I_{sc}$  de  $1.14$  mA/cm<sup>2</sup>. En la figura también se incluye el ajuste realizado con el modelo de diodo simple. También se muestran el diagrama del dispositivo.

Sobre las curvas experimentales que se presentaron en las Figuras 7.25 y 7.26, se muestran los resultados de los ajustes teóricos que fueron obtenidos a través del modelo de un diodo sencillo (ver ecuación 5.4 [158]). Como resultado se obtuvieron los parámetros típicos, tales como: resistencia en serie  $R_s$ , resistencia en paralelo  $R_p$ , corriente de saturación inversa  $I_0$ , el factor de idealidad  $n$  y la corriente de fotogeneración  $I_l$ , los cuales se presentan la tabla 7.3

## 7. Depósitos de ZnO por spray pirólisis

Heterojuntura	$I_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_l$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	n
<i>SP/ZnO:Al</i>	3.89	6.5	399	$3.24 \times 10^3$	9
<i>SP/ZnO:Mg</i>	1.18	0.0425	1400	$29 \times 10^3$	22

**Tabla 7.3:** Resultados de los ajustes realizados sobre las curvas experimentales para las muestras que se presentaron en las Figuras 7.25 y 7.26. Los resultados expuestos en ésta tabla, fueron obtenidos tras el ajuste de la curva J-V a oscuras y fueron utilizados para realizar el ajuste sobre las curvas iluminadas. Estos parámetros fueron obtenidos con la ecuación 5.4.

El modelo elegido reproduce de buena manera los datos experimentales obtenidos para los dos dispositivos sintetizados. De estos parámetros vale destacar los altos valores para  $n$ , resaltando el valor obtenido para las heterojunturas de SP/ZnO:Mg la cual presenta un  $n = 22$ , este alto valor se puede atribuir a la deficiencia de cristales de ZnO:Mg al interior del poro, como se discutió en párrafos anteriores para la Figura 7.24. Los valores de  $I_0$ ,  $R_s$  y  $R_p$ , son acordes a los reportados para este tipo de estructuras por otros autores [189, 190]. Por consiguiente, según los valores que fueron obtenidos para los dispositivos con el modelo de un diodo simple. Consideramos que la union de SP/ZnO:Al, al poseer una  $R_s$  y  $n$  relativamente bajos es un buen prospecto para seguir siendo optimizado y por ende utilizarlo en aplicaciones fotovoltaicas.