



*Instituto de Ciencias  
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores  
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**EFFECTOS FOTOVOLTAICOS Y DE FOTOCONDUCCIÓN DE  
ESTRUCTURAS CON ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de  
Doctora en Dispositivos Semiconductores*

*Presentada por:*

**Nora Castillo Tépo**  
**Matrícula: 217570359**

*Dirigida por:*

**José Alberto Luna López**  
*Director*

**J. A. David Hernández de la Luz**  
*Co-director*

©BUAP, MAYO 2021.  
*Todos los derechos reservados*

*Beca CONACyT 210633*

## DEDICATORIA



*A mis queridos padres:*

*Flor TépoX Castillo y Porfirio Castillo Castillo*

*A mi esposo:*

*José Luis Cruz Martínez*

*A mis queridos hermanos:*

*Martín, Abel, Isaac, Silvia, Aurora,*

*Julián, José Guadalupe, María Luisa y Betty*

*Gracias por ser parte de mi familia.*



## AGRADECIMIENTOS



*A mis asesores: Dr. José Alberto Luna López, Dr. J. A. David Hernández de la Luz por la transmisión de su conocimiento y el apoyo brindado a esta investigación.*

*A mis profesores: Dr. Salvador Alcántara Iniesta, Dr. J. Joaquín Alvarado Pulido, Dr. Miguel Ángel Domínguez Jiménez por las clases tan interesantes que recibí de ustedes.*

*A mis tutores: Dr. Jesus Carrillo López, Tomás Díaz Becerril por sus comentarios acertados en los avances de tesis.*

*A mis sinodales externos: Dr. Mario Moreno Moreno y Dr, Alfredo Benítez Lara.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca 210633 otorgada.*

*Al Proyecto CONACYT-CB-255062.*

*Al Cuerpo Académico de Semiconductores Nanoestructurados y Orgánicos.*

*Al Instituto de Astrofísica Óptica y Electrónica INAOE.*

*Al Laboratorio de Mediciones Fotoeléctricas, al Laboratorio de Spray Pirolysis*

*Ultrasónico, al Laboratorio de XRD, del CIDS.*

*Al Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores por las instalaciones prestadas.*

*A mis compañeros y amigos por su apoyo brindado.*





## RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta el estudio de materiales nanoestructurados para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Se fabricaron y se estudiaron las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de óxidos nanoestructurados tales como: óxido de zinc (ZnO), óxido de zinc dopado con flúor (ZnO:F), óxido de silicio no estequiométrico (SiO<sub>x</sub>), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de indio dopado con estaño (ITO) y óxido de estaño dopado con indio (TOI).

De estos óxidos nanoestructurados se fabricaron heteroestructuras usando como capas activas el ZnO:F y el SiO<sub>x</sub> y como contactos superiores se usaron el FTO, el ITO, el TOI y un contacto de oro. Los dispositivos obtenidos fueron de tipo: FTO/ZnO:F/SiO<sub>x</sub>/Si-p/Au, ITO/ZnO:F/SiO<sub>x</sub>/Si-p/Au, TOI/ZnO:F/SiO<sub>x</sub>/Si-p/Au y Au/ZnO:F/SiO<sub>x</sub>/Si-p/Au, la película de SiO<sub>x</sub> se utilizó sin y con TT. Con los dispositivos fabricados se procedió a realizar mediciones de corriente – voltaje (I-V), corriente – tiempo (I-T) y voltaje – tiempo (T) en condiciones: pristina, oscuridad y con luz blanca. Las mediciones I-T y V-T se realizaron sin aplicar polarización externa.

Para la obtención de las películas presentadas en esta tesis se usaron 2 técnicas: el depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) y la técnica de depósito por spray pirolisis ultrasónico (SPU).

La película de SiO<sub>x</sub> se obtuvo por HFCVD donde las variables fueron la distancia de la fuente al sustrato (3, 4, 5 y 6 mm) y el flujo de hidrógeno (10, 20 y 30 sccm). Posterior a su depósito a estas películas de SiO<sub>x</sub> se les aplicó un tratamiento térmico (TT) por 1 hora a 1000° C en ambiente de nitrógeno con el objetivo de estudiar sus propiedades eléctricas y ópticas antes y después del TT.

Las películas ZnO, ZnO:F, FTO, ITO y TOI se obtuvieron por la técnica de SPU. Los parámetros que variaron en el depósito del ZnO fueron el tiempo (4, 6 y 8 minutos) y el porcentaje de flúor (10, 20 y 30 %), a estas películas se les aplicó un tratamiento térmico (TT) por 2 horas a 200°C en ambiente de aire con el fin de analizar sus propiedades sin y con TT. La variante en el depósito de FTO, ITO y TOI fue el tiempo de 10, 12 y 14 minutos, a estas películas se le conocen como óxidos conductores transparentes (TCOS) [1-3].

Las películas de SiO<sub>x</sub>, ZnO, ZnO:F, FTO, ITO y TOI fueron caracterizadas por las técnicas de perfilometría, espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), difracción de rayos X



(DRX), espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis), fotoluminiscencia (FL), Microscopía de fuerza atómica (AFM), método de 4 puntas y efecto Hall.

En cuanto a las películas del ZnO se obtuvieron los siguientes resultados: su estructura cristalina fue la hexagonal tipo wurtzita, el tamaño de cristal promedio fue de 21 nm con dopado y sin dopar fue de 45 nm, su transmitancia fue del 95%. La absorción fue principalmente debido a transiciones banda a banda, excitónica y donantes e impurezas. El band-gap promedio fue de 3 a 3.35 eV, lo cual es el esperado en las películas del ZnO. La fotoluminiscencia mostró que el ZnO tiene 3 picos luminiscentes (381 a 413 nm, 519 a 570 nm y 768 a 775 nm) siendo el más intenso el que se ubica en el rango UV. Se encontró que la contribución a la emisión de fotoluminiscencia es debido principalmente a excitones donantes (NBE), introducción de impurezas, defectos puntuales, vacancias de oxígeno y zinc (DAP), originado por niveles profundos donantes con niveles aceptores producidos por vacantes de Zn (DAP DLE) [9-12]. La resistividad del ZnO disminuye cuando es dopado con flúor de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  ohms-cm. El dopaje disminuyó considerablemente la resistencia laminar, ya que se observa que el ZnO tiene una resistencia laminar máxima de 1759 ohm. Mientras que las películas ZnO:F presentan resistencia laminar máxima de 561. La figura de mérito mejoró con el dopaje de  $10^{-4}$  a  $10^{-3} \Omega^{-1}$ . Estos resultados van de acuerdo al espesor, la transmitancia y el tamaño del cristal obtenido en estas películas.

Con respecto a las películas del SiOx se obtuvieron los siguientes resultados: el rango de espesores va desde 161 nm a 960 nm, los espectros de FTIR identificaron los picos característicos del SiO<sub>2</sub> (balanceo en  $458 \text{ cm}^{-1}$ , doblamiento en  $812 \text{ cm}^{-1}$  y estiramiento en  $1082 \text{ cm}^{-1}$ ) con corrimientos a mayores o menores números de onda indicando películas de SiOx, su transmitancia fue del 65% en la mayoría de las películas. La penetración de la luz se encuentra entre 1 y 100 micras de espesor. El intervalo del band gap del SiOx sin TT va de 1.45 a 2.2 eV. Por otro lado, las películas de SiOx con TT tienen un band gap que va de 1.48 a 2.25 eV. La fotoluminiscencia de las películas presenta dos picos luminiscentes; uno en el visible en las películas SiOx sin TT, y otro en la región infrarroja perteneciente a las películas de SiOx con TT. La deconvolución realizada a estas películas mostró que la intensidad de los picos está relacionada con los siguientes tipos de defectos: enlace débil de oxígeno (WOB:415 nm), vacancias de oxígeno cargadas positivamente ( $E'_{\delta}$ :520 nm), centro hueco de oxígeno no enlazado (NBOHC:630 nm), confinamiento cuántico (QC:760 nm) y centros luminiscentes localizados en la interface de nc-Si/SiO<sub>2</sub> (CLI:845 nm).



Por otro lado, las películas de FTO, ITO y TOI tuvieron los siguientes resultados: el rango de espesores fue de 500 a 1500 nm. Se encontró que el FTO exhibe la estructura hexagonal rutilo, siendo la orientación preferencial en el plano (211), el ITO exhibe la estructura cúbica bixbyte, siendo la orientación preferencial en el plano (400), el TOI exhibe la estructura cúbica bixbyte, siendo la orientación preferencial en el plano (222). El tamaño de cristal está en el rango de 18 a 26 nm. El valor de la transmitancia oscila entre 65 y 75% para longitudes de onda mayores a 360 nm. La absorción en las películas de FTO, ITO y TOI está relacionada con la absorción A, B y C (excitónica y donantes e impurezas). La penetración de la luz se encuentra entre 1 y 10 micras de espesor, además conforme disminuye la longitud de onda de la luz; esta profundidad de penetración disminuye hasta 100 nm. El intervalo de  $E_g$  va de 3.7 a 3.95 eV. La resistividad mínima promedio de estas películas fue del orden de  $10^{-3}$  ohms-cm tanto para 4 puntas como para Hall. La mínima resistividad fue para la película de ITO (10 minutos) y para el FTO (12 y 14 minutos) del orden de  $10^{-4}$  ohms-cm. Estas películas presentadas aquí tienen una resistencia laminar de 6 ohm-cm, concentraciones de hasta  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  y una movilidad de hasta 3.19  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . La FOM máxima fue de  $4.38 \Omega^{-1}$ .

Una vez caracterizadas las películas de SiOx, ZnO y ZnO:F, FTO, ITO y TOI, se utilizaron para la fabricación de las heteroestructuras mencionadas al inicio de esta sección.

La caracterización I-V de las heteroestructuras de tipo FTO/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, ITO/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, TOI/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au y Au/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, arrojaron los siguientes resultados: Los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras fueron la conducción limitada por carga espacial (SCLC), la conducción por efecto Schottky y la conducción Fowler-Nordheim. Se encontró efecto fotovoltaico y fotoconductor en las heteroestructuras. Para corroborar lo dicho anteriormente se realizaron mediciones corriente-tiempo (I-T) y voltaje-tiempo (V-T) y se obtuvieron resultados contundentes al obtener por ejemplo, un incremento en la corriente de hasta 5 órdenes de magnitud cuando se le aplicó luz blanca con respecto a la medición en oscuridad, y se obtuvieron incrementos en el voltaje de hasta 300 mV al aplicar luz blanca con respecto a las mediciones en oscuridad, aclarando que estas mediciones se realizaron sin ninguna polarización externa. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que las heteroestructuras pueden ser consideradas para ser usadas como dispositivos fotónicos. Estos resultados serán explicados a detalle en el capítulo 6.



## Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>11</b>
1.1 INTRODUCCIÓN .....	11
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	13
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	13
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
1.5 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.....	14
REFERENCIAS.....	15
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>17</b>
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
2.1 ÓXIDO DE SILICIO NO ESTEQUIOMÉTRICO (SiO <sub>x</sub> ) .....	17
2.2 TÉCNICA DE DEPÓSITO HFCVD .....	19
2.2.1 Determinación de hidrógeno que entra al reactor .....	21
2.2.2 Determinación de átomos de hidrógeno que se forman en el filamento .....	22
2.2.3 Decapado de la fuente .....	22
2.3 ÓXIDO DE ZINC (ZnO) .....	23
2.3.1 Zonas espectrales de la fotoluminiscencia del ZnO .....	26
2.4 ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES .....	27
2.4.1 Figura de mérito .....	30
2.4.2 Óxido de estaño dopado con flúor (FTO).....	30
2.4.3 Óxido de estaño dopado con flúor (ITO) .....	31
2.5 SPRAY PIROLISIS ULTRASÓNICO .....	32
2.5.1 Generación de aerosol .....	33
2.5.2 Transporte del aerosol .....	33
2.5.3 Impacto de la gota.....	34
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	36
2.6.1 Técnica de perfilometría.....	36
2.6.2 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).....	37
2.6.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (Uv-vis).....	38
2.6.4 Fotoluminiscencia (FL).....	40
2.6.5 Difracción de rayos X (DRX) .....	41
2.6.6 Medición de resistividad ( $\rho$ ).....	43



---

2.6.7 Medición de Corriente – Voltaje (I-V) .....	44
2.6.8 Mecanismos de conducción .....	44
2.7 EFECTO FOTOELÉCTRICO .....	47
2.7.1 Fotoconductividad .....	49
2.7.2 Efecto Fotovoltaico .....	49
2.8 SEMICONDUCTORES Y TEORÍA DE BANDAS.....	52
2.8.1 Bandas de energía .....	53
REFERENCIAS.....	57
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>63</b>
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL DE PELÍCULAS DE SiO<sub>x</sub>, ZnO, ZnO:F, FTO, ITO, TOI.....</b>	<b>63</b>
3.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE SiO <sub>x</sub> POR HFCVD .....	63
3.2 DEPÓSITO DE ZNO Y ZNO:F POR SPU.....	64
3.3 DEPÓSITO DE FTO, ITO, TOI POR SPU .....	65
REFERENCIAS.....	67
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>68</b>
<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS PELÍCULAS SiO<sub>x</sub>, ZnO, ZnO:F, FTO, ITO y TOI.....</b>	<b>68</b>
4.1 EQUIPOS UTILIZADOS PARA LAS CARACTERIZACIONES .....	68
4.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL SiO <sub>x</sub> .....	69
4.2.1 Perfiles de temperatura del SiO <sub>x</sub> .....	69
4.2.2 Espesores del SiO <sub>x</sub> .....	70
4.2.3 Espectros FTIR del SiO <sub>x</sub> .....	71
4.2.4 Espectroscopía Uv-Vis SiO <sub>x</sub> .....	74
4.2.5 Fotoluminiscencia del SiO <sub>x</sub> .....	79
4.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL ZnO y ZnO:F .....	82
4.3.1 Espesores del ZnO y ZnO:F .....	82
4.3.2 Difracción de Rayos X del ZnO y ZnO:F .....	83
4.3.3 AFM del ZnO y ZnO:F .....	84
4.3.4 Espectroscopía Uv-Vis del ZnO y ZnO:F .....	86
4.3.5 Fotoluminiscencia del ZnO y ZnO:F .....	90
4.3.6 Fotoluminiscencia de las bicapas de ZnO:F/SiO <sub>x</sub> sin y con TT .....	92
4.3.7 Resistividad del ZnO y ZnO:F .....	93
4.4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL FTO, ITO y TOI.....	95
4.4.1 Espesores del FTO, ITO y TOI .....	95

---



---

4.4.2 Difracción de Rayos X del FTO, ITO y TOI .....	95
4.4.4 Transmitancia y Eg del FTO, ITO y TOI .....	98
4.4.4 Resistividad del FTO, ITO y TOI .....	101
REFERENCIAS.....	103
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>105</b>
<b>FABRICACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPA Y BICAPAS .....</b>	<b>105</b>
5.1 FABRICACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPA de ZnO:F .....	105
5.2 FABRICACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON BICAPAS de ZnO:F/SiOx sin y con TT .....	106
5.3 CLASIFICACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPA Y BICAPAS .....	107
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>109</b>
<b>CARACTERIZACIÓN FOTOELÉCTRICA Y ANÁLISIS DE LAS HETEROESTRUCTURAS .....</b>	<b>109</b>
INTRODUCCIÓN .....	109
6.1 CONEXIÓN I-V DE LAS HETEROESTRUCTURAS .....	109
6.2 MEDICIÓN PRISTINA Y EN OSCURIDAD.....	110
6.3 MECANISMOS DE CONDUCCIÓN PRESENTES EN LAS HETEROESTRUCTURAS .....	112
6.3.1 Procedimiento para graficar los mecanismos de conducción.....	112
6.3.2 Cálculo de los mecanismos de conducción de las heteroestructuras con monocapas de ZnO:F y bicapas de ZnO:F/SiOx sin TT y bicapas de ZnO:F/SiOx con TT .....	114
6.3.3 Comparación por tipo de contacto superior de los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras con monocapa de ZnO:F.....	120
6.3.4 Comparación por tipo de contacto superior de los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx sin TT .....	121
6.3.5 Comparación por tipo de contacto superior de los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx con TT.....	122
6.4 GENERACIÓN DE FOTOCORRIENTE Y FOTOVOLTAJE EN LAS HETEROESTRUCTURAS .....	123
6.4.1 Medición I-V en oscuridad y con luz blanca.....	123
6.4.2 Fotogeneración de corriente y voltaje de heteroestructuras con monocapa de ZnO:F, bicapas de ZnO:F/SiOx sin TT y bicapas de ZnO:F/SiOx con TT, usando contactos superiores de FTO, ITO, TOI y Au .....	125
6.4.3 Foto conducción y fotovoltaje en las heteroestructuras con contacto superior de FTO .....	127
6.4.4 Fotoconducción y fotovoltaje en las heteroestructuras con contacto superior de ITO ..	127
6.4.5 Fotoconducción y fotovoltaje en las heteroestructuras con contacto superior de TOI ..	127
6.4.6 Fotoconducción y fotovoltaje en las heteroestructuras con contacto superior de Au ..	128
6.4.7 Mediciones de corriente tiempo (I-T) de las heteroestructuras .....	131

---



---

6.4.8 Mediciones de voltaje tiempo (V-T) de las heteroestructuras.....	132
6.5 TIEMPO DE TRANSICIÓN DE LOS PORTADORES.....	133
REFERENCIAS.....	137
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>	<b>139</b>
<b>CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO .....</b>	<b>139</b>
7.1 CONCLUSIONES .....	139
7.2 TRABAJO A FUTURO .....	141
7.3 CONGRESOS Y PUBLICACIONES .....	141
REFERENCIAS.....	144
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS .....	145
ANEXO A.....	149



# CAPÍTULO 1

## 1.1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la síntesis de nanoestructuras se ha convertido en uno de los tópicos más investigados dentro de la ciencia de materiales. Este creciente interés se fundamenta en la potencialidad tecnológica que la nanotecnología representa en el nuevo milenio [4, 5].

Es bien conocido el papel fundamental que han tenido los semiconductores inorgánicos en el desarrollo tecnológico que se ha llevado a cabo durante las últimas 4 décadas. Las nanoestructuras de estos semiconductores han cobrado un mayor interés debido a su demostrada tendencia a reforzar y/o mejorar sus propiedades físicas en comparación con las propiedades exhibidas por estos mismos materiales en volumen, o incluso presentan nuevas propiedades que amplían el abanico de su aplicación tecnológica [3]. Debido a todo lo anterior, las nanoestructuras semiconductoras son vistas como potenciales candidatos para la fabricación de nuevos dispositivos funcionalmente más eficientes que los actuales.

Existe una gran cantidad de semiconductores inorgánicos que han contribuido de manera significativa al desarrollo de nuestra actual tecnología, y que hoy en día sus nanoestructuras continúan siendo materia de interés para su aplicación en nanodispositivos como sensores de gas, celdas solares, fotodetectores, LEDs, láseres entre otros campos de aplicación. De entre ellos cabe destacar dos principales grupos de semiconductores: los de banda prohibida relativamente estrecha (entre 0.5 - 2 eV a 300 K) y los de banda prohibida ancha (entre 2- 4 eV a 300 K) [6, 7].

Los semiconductores del primer grupo, como el Si, Ge, junto los semiconductores de la familia III-V como el GaAs y InP, han tenido un importante papel en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que funcionan entre el rango espectral del infrarrojo cercano y el verde. Por otra parte, los semiconductores del segundo grupo como el SiC, GaN, ZnO y ZnS han cobrado también un gran interés debido a su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos funcionando en el rango de longitud de onda corta, como en el azul o ultravioleta (UV) [6, 7].

El SiO<sub>x</sub> es un material perteneciente al primer grupo de semiconductores; funcionando en el rango espectral del infrarrojo y el verde, una característica importante es la presencia de una intensa fotoluminiscencia en el infrarrojo cuando es excitado con luz ultravioleta. Este material tiene



las propiedades ópticas y eléctricas requeridas para ser usadas en el campo de la optoelectrónica [8, 12].

Por su parte, el óxido de zinc (ZnO), es un material perteneciente al segundo grupo de semiconductores; funcionando en el azul o ultravioleta. Su amplio band gap de 3.3 eV, su alta energía de excitón de 60 meV y su alta conductividad lo hacen ideal para dispositivos como LEDs, celdas solares, generadores y sensores de gas entre otros. Es posible mejorar las propiedades eléctricas de ZnO introduciendo cierto porcentaje de material dopante donde para este último se usa, principalmente flúor, aluminio, indio y estaño [13-17].

Por otro lado, los óxidos conductores transparentes (TCOS), pertenecen al segundo grupo de semiconductores debido a su amplio band gap de 3 a 4.5 eV. Este tipo de materiales son usados como electrodos superiores en dispositivos fotónicos debido a que presentan una alta transmitancia del 80%, resistencias de hoja de 5 a 100  $\Omega/\square$  y resistividades de  $10^{-4}$  ohms-cm. Los más usados son el óxido de indio dopado con estaño ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ITO), el óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ , FTO), el óxido de zinc dopado con flúor ( $\text{ZnO}:\text{F}$ ) y el óxido de zinc dopado con aluminio ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ). En este trabajo se realizó una nueva combinación usando óxido de estaño dopado con indio ( $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  TOI) [18, 19].

Estos materiales pueden ser usados en dispositivos que convierten la energía de la luz directamente en energía eléctrica basándose en el efecto fotovoltaico, el cual consiste en tres procesos principales: a) absorción de los fotones provenientes de la fuente de luz, generando pares electrón-hueco, b) separación de portadores de carga de tipos opuestos, fluyendo a través de un material semiconductor y, por tanto, produciendo electricidad, y c) extracción de dichos portadores de carga.

Con los materiales semiconductores se pueden formar uniones nP o Np, donde la letra mayúscula indica el material con banda prohibida más grande y heterouniones con el mismo tipo de dopantes en ambos lados de la unión llamados isotipos: nN y pP [28].

En este trabajo de tesis estamos interesados en estudiar el comportamiento de los materiales expuestos anteriormente en forma sucinta del  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{ZnO}:\text{F}$  y de los TCOS (FTO, ITO y TOI), específicamente su comportamiento fotoeléctrico en las heteroestructuras de tipo

TCO/ZnO:F/SiO<sub>x</sub>/Si-p/Metal y Metal/ZnO:F/SiO<sub>x</sub>/Si-p/Metal. Las heteroestructuras presentadas en este trabajo tienen una heterounión de tipo nN en la interfaz de los TCOS/ZnO:F.

## **1.2 JUSTIFICACIÓN**

La investigación de óxidos nanoestructurados con diversos materiales semiconductores que logren absorción y emisión de luz ha generado gran interés para su aplicación en dispositivos fotónicos, algunos de estos materiales son el ZnO, SiO<sub>x</sub> y TCOS como el FTO, ITO y TOI [19-23]. Se han reportado estructuras de tipo n-ZnO/SiO<sub>x</sub>/n-Si usando la técnica de depósito por pulverización catódica [24], estructuras de tipo sandwich SiO<sub>x</sub>/n-ZnO/SiO<sub>x</sub> usando la técnica de evaporación por haz de electrones [25], estructuras de tipo AZO/SiO<sub>x</sub>/AZO depositadas por Sputtering [26], y estructuras FIZO/SiO<sub>x</sub>/Si-p depositadas por un sistema ultrasónico asistido por descarga de corona [27]. Sin embargo, no se han encontrado trabajos usando capas activas de ZnO:F y SiO<sub>x</sub> con diferentes TCOS, y usando las técnicas de HFCVD y SPU [22]. En este trabajo de tesis proponemos la fabricación de heteroestructuras usando como capas activas ZnO:F y SiO<sub>x</sub>, que absorben radiación en diferentes rangos espectrales que van desde el UV para el caso del ZnO hasta el verde e infrarrojo para el SiO<sub>x</sub>, cubriendo un amplio rango del espectro solar, siendo una heteroestructura prometedora para aplicaciones fotónicas.

## **1.3 OBJETIVO GENERAL**

- Investigar y estudiar los efectos fotovoltaicos y de fotoconducción en heteroestructuras con óxidos nanoestructurados obtenidos por las técnicas de HFCVD y SPU.

## **1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar los depósitos de películas SiO<sub>x</sub>, ZnO, ZnO:F, FTO, ITO y TOI sobre sustratos de silicio y cuarzo a parámetros seleccionados para obtener las mejores propiedades ópticas y eléctricas de las películas nanoestructuradas.
- Investigar las propiedades ópticas: fotoluminiscencia y transmitancia en las películas depositadas sobre silicio y cuarzo, obtener el espesor mediante perfilometría o elipsometría.
- Fabricar heteroestructuras tipo TCO/ZnO:F/SiO<sub>x</sub>/Si-p/Au y Au/ZnO:F/SiO<sub>x</sub>/Si-p/Au.
- Investigar las propiedades eléctricas de corriente-voltaje (I-V), corriente-tiempo (I-T) y voltaje-tiempo (V-T) de las heteroestructuras.



- Analizar el efecto fotovoltaico y de fotoconducción en las heteroestructuras.
- Identificar los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras.
- Publicar 1 artículo en una revista indexada.

## **1.5 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS**

Los capítulos de esta tesis están organizados de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se plantea una breve introducción, la justificación, el objetivo general y los objetivos específicos a alcanzar en el presente proyecto de tesis.

En el capítulo 2 se desarrolla el marco teórico necesario para la comprensión de los materiales usados en este trabajo, una explicación de la técnica HFCVD y SPU. También se describen las técnicas de caracterización utilizadas, así como la teoría del efecto fotovoltaico y fotoconductor.

En el capítulo 3 se describe detalladamente la metodología usada para la obtención de las películas de SiO<sub>x</sub>, ZnO, ZnO:F, FTO, ITO, y TOI.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a las películas obtenidas, así como el análisis de sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales.

En el capítulo 5 se describe detalladamente la metodología usada para la fabricación de las heteroestructuras usando los óxidos nanoestructurados analizados en el capítulo 4.

En el capítulo 6, se presentan los resultados fotovoltaicos y fotoconductivos de corriente-voltaje (I-V), corriente-tiempo (I-T) y voltaje-tiempo (V-T) de las heteroestructuras fabricadas.

En el capítulo 7, se dan las conclusiones finales y el posible trabajo a futuro.



## REFERENCIAS

- [1] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan and R. M. Perks, (2004). Basic materials physics of transparent conducting oxides, Dalton Transactions 19, 2995.
- [2] M. Mizuhashi, (1980). Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films, Thin Solid Films, Volume 70, Pages 91-100.
- [3] B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, M. I. Bertoni and T. O. Mason, (2004). Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides, Journal of Electroceramics 13, 167–175.
- [4] B. Bhushan, (2004). Springer handbook of nanotechnology, Spriger-Verlag.
- [5] G. Cao, Y. Wang, (2011). Nanostructures and Nanomaterials Synthesis.
- [6] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes, A. Romano-Rodriguez, (2010). Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors, Prog. Mater Sci. 55, 563.
- [7] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel, (1988). Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional, semiconductor nanostructure". Phys. Rev. Lett. 60, 535 (1988).
- [8] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. Paine, (2007). Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. MRS Bulletin, 32 (3), 242-247.
- [9] J. F. Mongillo, (2007). Nanotechnology 101, (Greenwood Press, USA).
- [10] S. E. Miller, (1969). Integrated Optics: An Introduction, Bell System Technical Journal, 48, pp 2059, 2069.
- [11] J. A. Luna López, J. Carrillo López, D. E. Vázquez Valerdi, G. García Salgado, T. Díaz-Becerril, A. Ponce Pedraza and F. J. Flores Gracia, (2012). Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO<sub>x</sub> films, Nanoscale Research Letters, pp 1-10, 2012.
- [12] J. A. Luna López, J. Carrillo López, (2009). FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films", Superficies y Vacío vol. 22(1) pp 11-14.
- [13] L. Huiyong, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoc, (2010). Transparent Conducting Oxides for Electrode Applications in Light Emitting and Absorbing Devices, superlattices and Microstructures 48(5): 458-484.
- [14] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, (2004). Materials Today 7, 34–40.
- [15] J. Bardeen, W.H. Brattain, (1948). Physical Review 74, 230.
- [16] C. Jagadish, S.J. Peraton, (2006). Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures, Oxford.
- [17] A. Stadler, (2012). Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date Overview, Materials, vol. 5, no. 12, pp. 661-683.
- [18] D. Ginley, (2010). Handbook of transparent conductors. New York: Springer.



- [19] L. Martínez Pérez, (2005). Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc, tesis doctoral, Instituto Politécnico Nacional.
- [20] Z. J. Hernández Simón, (2018). Propiedades fotovoltaicas de películas SRO depositadas mediante HFCVD en estructuras ITO/SRO/Si Y AU/SRO/Si, CIDS.
- [21] G. O. Mendoza Conde, (2018). Propiedades fotoeléctricas de películas de SRO depositadas por mediante HFCVD en estructuras Au/SRO/Si, CIDS.
- [22] A. Benítez Lara, (2015). Estudio de las Propiedades Estructurales y Ópticas de Óxido de Silicio Fuera de Estequiometría, Depositado por HFVCD, CIDS.
- [23] E. Muchuweni, T.S. Sathiaraj, H. Nyakoty, (2017). Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, Heliyon.
- [24] D. Song and B. Guo, (2008). Electrical properties and carrier transport mechanisms of n-ZnO/SiOx/n-Si isotype heterojunctions with native or thermal oxide interlayers, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 025103.
- [25] L. Xu, G. Zheng, M. Lai, F. Xian, S. Pei, J. Wang, L. Qian, F. Gu, (2017). Photoluminescent behavior of ZnO nanoparticles in a sandwich-like structure SiOx/ZnO/SiOx, Optik, Volume 137, Pages 142-147.
- [26] H. T. Wu, Ch. W. Pao, Y. Ch. Su, Ch. F. Shih, (2019). Al-Doped ZnO/Silicon-rich Oxide Superlattices with High Room-Temperature Thermoelectric Figure of Merit, Materials Letters, Volume 245, pages 33-36.
- [27] G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva, (2019). F-In-codoped ZnO (FIZO) films produced by corona-discharge-assisted ultrasonic spray pyrolysis and hydrogenation as electron-selective contacts in FIZO/SiOx/p-Si heterojunction crystalline silicon solar cells with 10.5% efficiency, Solar Energy, Volume 181, 2019, Pages 148-160.
- [28] Donald A. Neamen, (2012). Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles. Third Edition.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

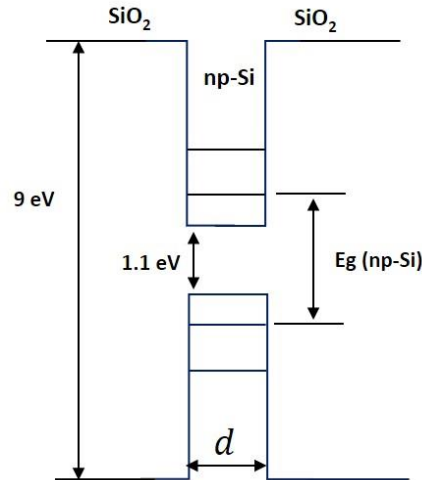
#### 2.1 ÓXIDO DE SILICIO NO ESTEQUIOMÉTRICO ( $\text{SiO}_x$ )

Desde el descubrimiento de la emisión de luz visible en el silicio poroso por Canham en 1990 [1,2], muchos investigadores se han dedicado a estudiar las propiedades de emisión de materiales con compuestos de silicio para dispositivos fotónicos. Uno de estos materiales es el  $\text{SiO}_x$ , donde  $x$  es el número de átomos de oxígenos por cada átomo de silicio; el valor de  $x$  debe ser mayor a 0 y menor a 2 [3].

El exceso de silicio provoca la formación de nanocristales de silicio (nc-Si) incrustados en una matriz aislante ( $\text{SiO}_2$ ), que implica efectos de confinamiento cuántico y, por lo tanto, determina una emisión eficiente de luz visible a temperatura ambiente. La absorción y la emisión se correlacionan con efectos cuánticos en los nc-Si, así como también con los defectos en la interfaz entre los nanocristales y la matriz [5, 6].

El  $\text{SiO}_x$  presenta variaciones en su estructura con el exceso de silicio modificando sus propiedades ópticas: band gap, fotoluminiscencia, absorción, emisión y electroluminiscencia, así como el cambio en sus propiedades eléctricas: el efecto de bloqueo coulombico, tunelamiento cuántico asistido por trampas, confinamiento cuántico, fotorespuesta en corriente y voltaje, es decir fotocorriente y fotovoltaje, entre otros [7-11].

La emisión de luz de las nanopartículas de silicio ha sido relacionada con el fenómeno de confinamiento cuántico. El confinamiento cuántico se obtiene cuando electrones y huecos en un semiconductor son confinados en regiones nanométricas que pueden ser representadas, por ejemplo, por un pozo de potencial cuántico con ancho  $d$ , como se ilustra en la Figura 2.1.1 [12, 13].



**Figura 2.1.1.** Incremento del band gap del semiconductor como consecuencia del efecto de confinamiento cuántico de un pozo de ancho  $d=5\text{nm}$  que simula el efecto de la np-Si [20].

El confinamiento cuántico tiende a crear una densidad discreta de estados con energías discretas en las proximidades del máximo de la banda de valencia y del mínimo de la banda de conducción que incrementa el momento de las partículas como consecuencia de la región angosta de confinamiento  $d$  y por tanto de su energía cinética.

Un modelo analítico basado en la aproximación de la masa efectiva que predice la dependencia del band-gap efectivo con el tamaño de la partícula, esta dependencia se muestra en la ecuación 2.1.1 [14].

$$E_{np-Si} = E_g + \left( \frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{h_y}^*} \right) \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \quad (\text{Ec. 2.1.1})$$

Donde,

$m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas de los electrones y huecos, respectivamente.

$L_x, L_y, y L_z$  son las dimensiones de la nanopartícula de Si (Si-np),

$E_g$  es el valor del band gap del Si en bulto con valor de 1.1 eV.

$\hbar^2$  es la constante de Planck.

El fenómeno de fotoluminiscencia también es atribuido a efectos de centros de recombinación en la interfaz Si-np/SiO<sub>2</sub> [15, 16]. Algunos de esos centros de recombinación son relacionados con los

enlaces dobles de Si=O [16, 17] y los excitones confinados en la región delgada del contorno el cual es una película interfacial entre el núcleo del Si-nc y la superficie de contorno del SiO<sub>2</sub> [18, 19].

Las películas de SiO<sub>x</sub> pueden ser depositadas por varias técnicas, tal como el depósito químico en fase vapor CVD, PECVD, LPCVD, HFCVD, implantación de silicio sobre óxido de silicio térmico, solgel, magnetrón, sputtering, entre otros [20-22]. En el presente trabajo es usada la técnica HFCVD, la cual ha reportado importantes características tales como la facilidad en la variación de las condiciones de depósito como la temperatura, el tiempo de depósito, la distancia de la fuente al sustrato, la distancia de la fuente al filamento, el flujo de hidrógeno y las fuentes sólidas además de que pueden depositarse películas de SiO<sub>x</sub> con una alta razón de depósito y alto grado de pureza [10, 11].

## 2.2 TÉCNICA DE DEPÓSITO HFCVD

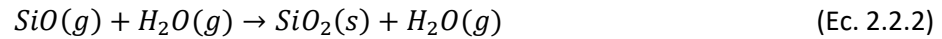
La técnica de depósito químico en fase vapor activado por un filamento caliente (HFCVD) es un proceso químico el cual requiere de un reactivo, en nuestro caso hidrógeno molecular de alta pureza (H<sub>2</sub>). El depósito se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Primero, el hidrógeno H<sub>2</sub> es introducido al reactor donde se disocia sobre la superficie del filamento el cual se encuentra a 2000°C [24] para formar hidrógeno atómico H<sup>0</sup> altamente reactivo, que posteriormente es usado para el decapado de las fuentes sólidas de cuarzo formando así los precursores volátiles. Esta reacción se describe en la ecuación 2.2.1.



La ecuación 2.2.1 se basa en la teoría de colisiones, esta teoría es una explicación de cómo tienen lugar las reacciones químicas que provoca el choque de moléculas con la energía suficiente para formar productos. La ecuación 2.2.1 nos indica que se necesitan dos átomos de hidrógeno para extraer un átomo de oxígeno de la molécula de SiO<sub>2</sub> [20].

2. Dichos precursores volátiles se transportan hacia el sustrato y se difunden a través de la capa límite. En esta etapa inicia la reacción superficial, la cual incluye la descomposición química, donde las especies migran hacia la superficie del sustrato y reaccionan para la formación de la película. Esta reacción se muestra en la ecuación 2.2.1.



3. Posteriormente se realiza la desorción de los subproductos gaseosos, los cuales debido a la reacción son desprendidos de la superficie siendo retirados de la región de depósito [10, 20].

La Figura 2.2.1 muestra el proceso de depósito del SiOx.

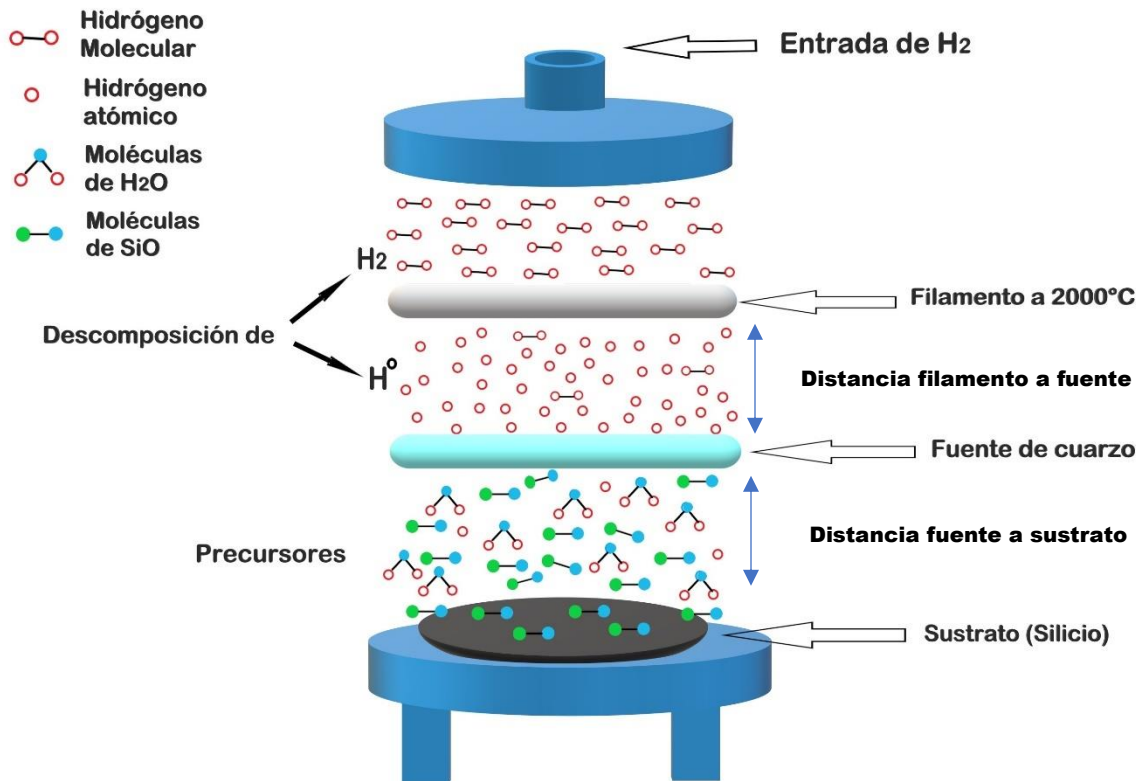
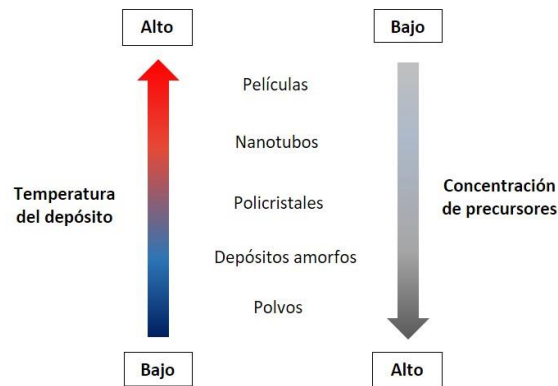


Figura 2.2.1. Esquema del depósito por fuente sólida en el sistema HFCVD [25].

La concentración del H<sup>o</sup> cerca del filamento es alta, lo que implica que la cantidad de precursores está en función de la distancia entre filamento y fuente. Para una distancia corta entre filamento y fuente la cantidad de precursores es mayor que a una distancia más alejada. A una distancia de filamento a fuente que cause un exceso de precursores, se tendrá una saturación del ambiente dentro de la cámara de reacción; esta saturación incrementa la probabilidad de colisiones entre las moléculas y la posibilidad de una nucleación en fase gaseosa, provocando el depósito de polvos [25, 26].

Otro factor importante es la temperatura de depósito, que es regulada por la distancia entre la fuente y sustrato. Tanto la temperatura de depósito como la cantidad de precursores tienen una influencia importante en la formación de películas y polvos. A altas temperaturas se obtiene un depósito de películas y a bajas temperaturas formación de polvos [20]. Esto se puede apreciar en el diagrama de la Figura 2.2.2.



**Figura 2.2.2.** Relación entre la temperatura de depósito y la saturación para el control de la morfología.

Es importante entender este diagrama ya que la temperatura de depósito y la saturación (concentración de precursores) juegan un papel significativo para la morfología del depósito [20].

### 2.2.1 Determinación de hidrógeno que entra al reactor

Se parte de la cantidad de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) que llega al filamento y conociendo este dato se determina el número de átomos de hidrógeno, puesto que el  $H_2$  se descompone en hidrógeno atómico ( $H^0$ ) por efecto de la temperatura del filamento.

Para que exista un flujo de cualquier gas, deberá tomarse en cuenta la diferencia de presiones, tanto a la entrada como a la salida de cualquier tubería. Una expresión matemática que se basa en ese principio es la ecuación de Poiseuille [22, 27]. La ecuación 2.2.3 contempla la cantidad de moléculas de hidrógeno que entran al reactor.

$$N_m = \frac{\pi a^4 (P_1^2 - P_2^2)}{16 \nu (l) (R_0 T)} \quad (\text{Ec 2.2.3})$$

Donde,

$N_m$  es el número de moles por segundo que entran al reactor.

$\nu$  es el coeficiente de viscosidad.

$l$  es la longitud del tubo.

$a$  es el diámetro del tubo.

$P_1$  es la presión de entrada.

$P_2$  es la presión del reactor a 1 atm.

$R_0$  es la constante de los gases ideales y

$T$  es la temperatura del gas [20].

### 2.2.2 Determinación de átomos de hidrógeno que se forman en el filamento

Durante los procesos de depósitos los filamentos se calientan a 2000°C donde el hidrógeno molecular tiene un coeficiente de disociación de  $1.438 \times 10^{-3} \%$ , lo que resulta en un 0.14% de átomos disociados [28]. La ecuación 2.2.4 realiza el cálculo de átomos de  $H_2$  [20].

$$N_{at} = \frac{(0.14)(N_{mH})(2)}{100} \quad (\text{Ec. 2.2.4})$$

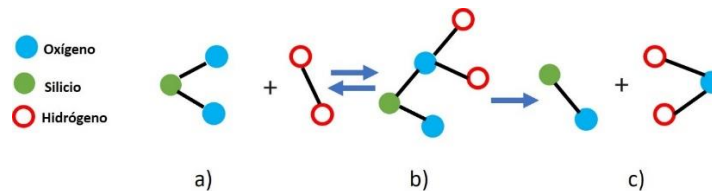
Donde,

$N_{at}$  es el número de átomos de hidrógeno.

$N_{mH}$  es el número de moléculas que llegan al filamento.

### 2.2.3 Decapado de la fuente

Como se vio anteriormente la ecuación 2.2.1 nos indica que dos átomos de hidrógeno reaccionan con la molécula de cuarzo formando el complejo activado como se muestra en la Figura 2.2.3. El complejo activado es una molécula que se forma de manera instantánea, justo antes de obtener los productos en la reacción, de donde se obtienen los precursores [28].



**Figura 2.2.3.** Complejo activado de la reacción en la fuente a) reactivos, b) complejo activado, c) productos [20].

La cantidad de hidrógeno atómico que reacciona con la fuente sólida, se determina a partir del peso molecular del  $\text{SiO}_2$  tal que el peso molecular del silicio es 28 gr/mol y el del oxígeno es de 16 gr/mol, se tiene entonces el peso molecular del cuarzo es de 60 gr/mol, esto considerando una estructura del cuarzo sin defectos y estequiométricamente estable. La ecuación 2.2.5 muestra el cálculo de átomos que reaccionan con el cuarzo.

$$A_{HS} = \frac{A_H}{T} \quad (\text{Ec. 2.2.5})$$

Donde,

$A_{HS}$  es el número de átomos que reaccionan en la fuente por segundo

$A_H$  es el número de átomos de hidrógeno que reaccionaron en todo el proceso.

$T$  el tiempo en segundos de todo el proceso.

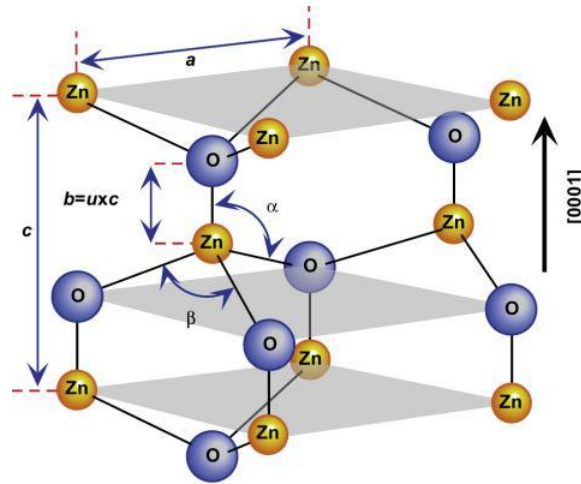
Cabe notar que la reacción se da en la superficie de la fuente de cuarzo que está localizada debajo del filamento.

## 2.3 ÓXIDO DE ZINC (ZnO)

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI el cual puede solidificar en tres diferentes fases cristalinas: hexagonal wurtzita, cúbica zinc-blenda y cúbica rock-salt (NaCl). Sin embargo, bajo las condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, este material es termodinámicamente más estable en la fase hexagonal-wurtzita [29, 30, 31].

El ZnO tipo wurtzita pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$  (notación Hermann-Mauguin en cristalografía) con una celda unidad que cumple la relación  $c/a = (8/3)^{1/2}$  para el caso ideal, siendo  $a$  y  $c$  los parámetros de red a lo largo de los ejes  $x$  (donde se ubica  $a$ ) y  $z$  (donde se ubica  $c$ ) de la celda cristalina como se muestra en la Figura 2.3.1. En esta estructura, cada anión (átomo de oxígeno) se encuentra rodeado por 4 cationes (átomos de zinc) ubicados en la esquina de un tetraedro y viceversa. Este tipo de coordinación tetraédrica corresponde típicamente a un enlace covalente híbrido  $sp^3$ , sin embargo, la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en compuesto altamente iónico [32]. La distribución de aniones y cationes que presenta este material favorece la formación de planos perfectamente terminados en  $Z^{2+}$  u  $O^{2-}$ . Esto da como resultado la creación de superficies

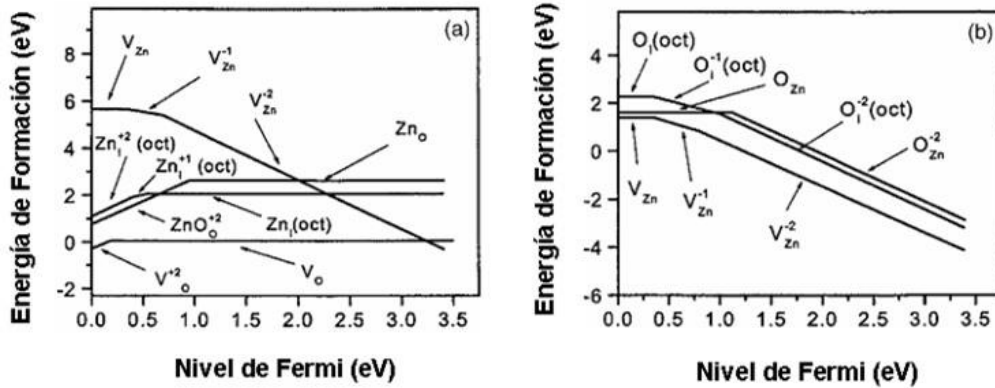
con carga positiva y negativa denominadas superficies polares. Así, la presencia de estas superficies polares da como resultado la formación de un momento dipolar y una polarización espontánea a lo largo del eje  $c$ , sin embargo, la celda unitaria total del ZnO es de naturaleza neutra [33]. Por lo tanto, el ZnO tipo wurtzita puede ser visto como una combinación alternada de planos atómicos de oxígeno y planos atómicos de zinc apilados a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c$  el parámetro de red en la dirección  $z$  de la celda unitaria como se observa en la Figura 2.3.1.



**Figura 2.3.1.** Esquema del ZnO en la estructura cristalina tipo wurtzita. Para un cristal ideal de ZnO el valor de  $\alpha$  y  $\beta$  es de  $109.47^\circ$  [34].

Por otra parte, el ZnO tipo wurtzita es un semiconductor con una banda prohibida de gap directo de  $\sim 3.37$  eV y una alta energía grande de enlace excitónica de  $\sim 60$  meV a temperatura ambiente. Su banda de conducción ( $B_c$ ) está principalmente constituida por los niveles  $2s$  provenientes del  $Zn^{2+}$  y la banda de valencia ( $B_v$ ) por los niveles  $4p$  provenientes del  $O^{2-}$  con una mezcla de los niveles  $3d$  del  $Zn^{2+}$  [35-37].

Como en cualquier semiconductor, los defectos puntuales afectan las propiedades eléctricas y ópticas de ZnO. Kohan et al. y Van de Walle calcularon las energías de formación y la estructura electrónica de los defectos puntuales nativos del ZnO [38]. Los resultados de los cálculos para vacancias de oxígeno y zinc, impurezas sustitucionales, sitios intersticiales en ZnO se muestran en la Figura 2.3.2.



**Figura 2.3.2.** Energía de formación calculada para los principales defectos puntuales intrínsecos en ZnO como función del nivel de Fermi. (a) Condiciones de Zn abundante y (b) condiciones de O abundante [38].

Puede observarse que, dependiendo de la presión parcial de Zn, los dos defectos más comunes en ZnO son las vacancias de zinc y oxígeno. Las vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) tienen una energía de formación menor comparada con la que poseen los intersticios de Zn ( $Zn_i$ ), por lo que deben ser más abundantes en condiciones de abundancia de Zn. En condiciones de abundancia de O, las vacancias de Zn ( $V_{Zn}$ ) deben ser dominantes [38]. Los defectos puntuales se dan en dimensiones atómicas, frecuentemente se dividen en tres grupos: vacancias que son puntos de red vacíos en la estructura del material que deberían estar normalmente ocupados; los átomos intersticiales son átomos que ocupan lugares que no están definidos en la estructura, aquí los átomos de las impurezas llenan los vacíos o intersticios dentro del material original; y átomos sustitucionales ya que en la naturaleza no existe un material cien por ciento puro ya que no solamente está formado por átomos del mismo tipo sino que poseen ciertas impurezas, las cuales se definen como átomos diferentes a los átomos del material original. Cuando uno de estos átomos sustituye a un átomo original ocupando su punto de red se dice que es un dopante, es importante señalar que ambos átomos deben tener dimensiones similares para así ocupar las posiciones originales sin generar deformación o alteración de la red, este acomodo recibe el nombre de átomo sustitucional.

El dopaje se lleva a cabo ya sea mediante la adición de un metal de mayor valencia sustituyendo algunos iones de Zn, mediante la sustitución de oxígeno con flúor o bien creando vacancias de los iones de oxígeno. A través del dopaje es posible variar las características del material [45]. El dopaje del ZnO se ha realizado con los elementos: Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr, Hf estos disminuyen su resistividad a menos de  $10^{-3} \Omega\text{-cm}$  [46]. La adición de elementos

trivalentes aporta electrones libres, aumentando considerablemente la conductividad del material intrínseco, formando así semiconductores tipo n [46].

### 2.3.1 Zonas espectrales de la fotoluminiscencia del ZnO

La luminiscencia del ZnO generalmente se encuentra conformado por tres zonas espectrales:

1. La zona dominada por las transiciones excitónicas ( $E > 3.33 \text{ eV}$ ) denominada NBE (por sus siglas en inglés: near border emission).
2. La zona dominada por las réplicas fonónicas y las transiciones de tipo par aceptor-donador asociadas a los excitones enlazados, ( $3 \text{ eV} < E < 3.33 \text{ eV}$ ) denominada ADP (por sus siglas en inglés: donor acceptor pairs).
3. La zona dominada por las transiciones de niveles profundos denominada DLE (por sus siglas en inglés: deep level emission). Esta depende del método de crecimiento.

La relevancia que pueda tomar cada una de estas zonas dentro del espectro global depende principalmente de la presencia de impurezas y defectos cristalinos en el material [38, 39].

Un espectro típico de fotoluminiscencia (FL) de ZnO a baja temperatura contiene líneas excitónicas agudas e intensas en la región UV del espectro óptico con una o más bandas anchas en la región visible. En numerosos trabajos estas bandas son atribuidas a defectos intrínsecos, como las vacancias de zinc y oxígeno, y oxígeno intersticial [38]. La Figura 2.3.3 muestra un espectro de fotoluminiscencia obtenida mediante SPU.

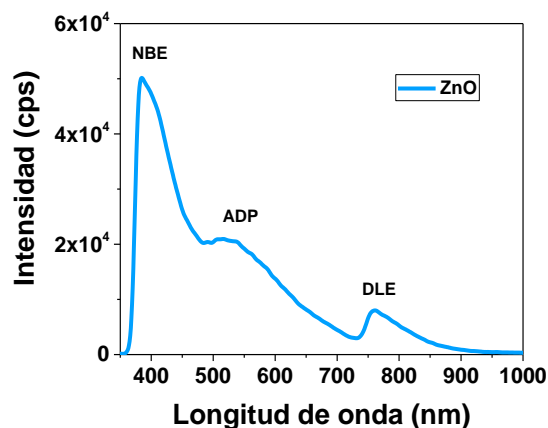


Figura 2.3.3. Espectro de fotoluminiscencia de una muestra de ZnO depositada por SPU.

Se observa una fuerte emisión a 383 nm (3.26 eV) que corresponde a la emisión NBE característica del ZnO atribuida a los estados excitónicos, una emisión en el verde a 530 nm correspondiente a la emisión ADP debido a defectos estructurales e impurezas y una emisión a 760 nm (DLE) atribuida a emisiones de niveles profundos.

La emisión en el verde está fuertemente influenciada por el agotamiento de portadores libres en la superficie, especialmente para partículas pequeñas y/o bajo dopaje. Las vacancias de oxígeno son las responsables de esta emisión y resulta de la recombinación radiativa de un hueco fotogenerado con un electrón ocupando la vacancia de oxígeno [48].

Investigaciones recientes sobre el origen de los centros de emisión en el visible han sugerido que estas emisiones de color dependen fuertemente de las condiciones de crecimiento y del método usado para ello. Esta propiedad de emisión multicolor añade otra potencial aplicación para el ZnO como diodo de emisión de luz blanca (LEDs) [39].

Las propiedades del ZnO mencionadas anteriormente hacen de este material un buen candidato para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y aplicaciones fotovoltaicas que trabajen en el rango del ultravioleta (UV) a temperatura ambiente y con buena estabilidad. Este tipo de aplicaciones tecnológicas tiene una gran importancia si se quieren resolver o reducir algunos de los problemas ambientales provenientes del alto consumo energético y de las emisiones de gases contaminantes [40].

El ZnO puede ser depositado por diversas técnicas tales como sputtering, evaporación por haz de electrones, spin coating, dip coating, sol-gel, depósito químico en fase vapor (CVD), spray pirolisis ultrasónico (SPU) entre otros. En este trabajo utilizamos la técnica SPU, debido a la uniformidad del depósito, simplicidad y bajo costo [41-45].

## **2.4 ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES**

Los óxidos conductores transparentes (TCOs por sus siglas en inglés) son materiales conductores eléctricos con una baja absorción de ondas electromagnéticas en la región visible del espectro. Los óxidos conductores transparentes son estados intermedios altamente flexibles en ambas características. En este trabajo usamos 3 TCO'S: FTO, ITO y TOI.

Los TCOs están compuestos por oxígeno que en combinación con un metal o una combinación de metales componen un semiconductor con diferentes características optoelectrónicas. Estas características pueden ser modificadas por dopantes que pueden ser metales, metaloides y no metales. Los metales pueden formar parte del semiconductor o pueden ser dopantes [53]. En la Figura 2.4.1 se muestran algunos óxidos conductores y sus dopantes típicos.

Material	Dopant or compound
SnO <sub>2</sub>	Sb, F, As, Nb, Ta
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Mo, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
ZnO-SnO <sub>2</sub>	Compounds Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub>
ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Zn <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-SnO <sub>2</sub>	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>3</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
GaInO <sub>3</sub> , (Ga, In) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge
CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Y
Zn-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
ZnO-CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	

<sup>a</sup>From Minami, Semiconductor Science and Technology 20, S35 (2005)

**Figura 2.4.1.** Lista de óxidos conductores transparentes y sus dopantes típicos [53].

Los TCOs permiten el paso libre del espectro solar, las ondas cortas (UV) corresponden al intervalo de banda fundamental del material, mientras que las ondas largas (IR) corresponden con la frecuencia de resonancia de los portadores libres del plasma. Estas propiedades ópticas críticas están directamente influenciadas por la densidad de portadores y de la movilidad [55].

El aumento de densidad de portadores no sólo disminuye la resistividad, sino que también desplaza el borde de absorción IR hacia el visible, estrechando así la ventana de transmisión. Este cambio en el extremo IR del espectro está determinado por la oscilación de los portadores libres que detectan la onda electromagnética incidente a través de transiciones dentro de la banda de conducción. La posición del borde de UV depende, en parte, de la densidad de portadores libres en el material. La densidad de estados en la banda de conducción revela que el borde UV se desplazará hacia longitudes de onda más cortas al aumentar la densidad de portadores.

La alta conductividad de las películas de los TCOs se debe tanto a una alta concentración de portadores (N) como a una alta movilidad  $\mu$ . La resistividad está dada por la ecuación 2.4.1. de acuerdo con la ley de ohm [51].

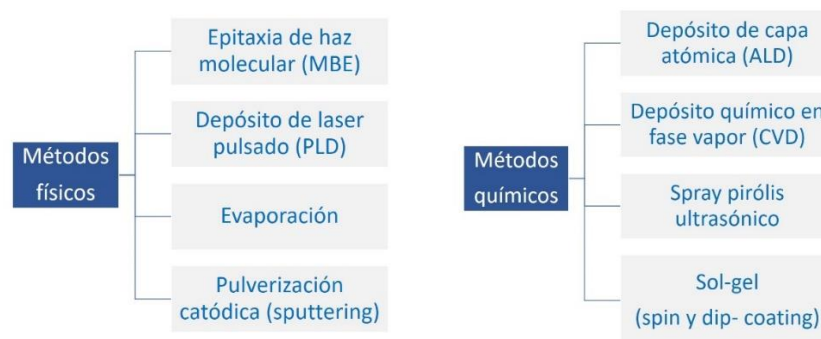
$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{qN\mu} \quad (\text{Ec. 2.4.1})$$

Cuando aumenta la concentración de portadores, la elevada absorción que se verifica a la llamada frecuencia de resonancia del plasmón, señalada como  $\lambda_p$  se recorre hacia el visible con lo que no es posible aumentar indefinidamente la conductividad del material [57].

En dispositivos fotovoltaicos que requieren al menos un electrodo transparente y conexión eléctrica con baja resistencia, un TCO es ideal por su alta función de trabajo para optimizar el voltaje de circuito abierto y facilitar la inyección de carga. Las propiedades que poseen los TCOs los hacen atractivos para ser utilizados en dispositivos optoelectrónicos tales como, celdas solares, transistores, pantallas táctiles, electrodos, etc. [56].

En general un TCO es un material semiconductor depositados en forma de película delgada con buenas propiedades ópticas y eléctricas, entre las que más se estudian esta su alta transparencia óptica en la región visible del 80% y una baja resistividad eléctrica del  $1 \times 10^{-4} \text{cm}$ , deben tener una banda prohibida por arriba de 3 eV y tener una densidad de portadores de carga del orden de  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  [54].

Los TCO'S pueden ser fabricadas por una gran variedad de métodos físicos y químicos como se observa en la Figura 2.4.2 [41-45]. En esta tesis usamos la técnica de spray pirólisis ultrasónico para depositar el FTO, ITO y TOI.



**Figura 2.4.2.** Técnicas de depósito para TCOs.

### 2.4.1 Figura de mérito

La figura de mérito (FOM) es una magnitud utilizada para caracterizar el desempeño o desarrollo de un dispositivo, sistema o método, en relación con sus alternativas. La FOM es frecuentemente definida para materiales particulares o dispositivos para determinar su utilidad relativa para alguna aplicación [58].

La FOM para evaluar un TCO es calculada por la ecuación 2.4.2. propuesta por Haacke [58].

$$\phi_M = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (\text{Ec. 2.4.2})$$

Donde,

$\phi_M$  es la figura de mérito del material

$T$  es la transmitancia óptica

$R_s$  la resistencia en hoja en  $\Omega/\square$  calculada por la ecuación 2.4.3.

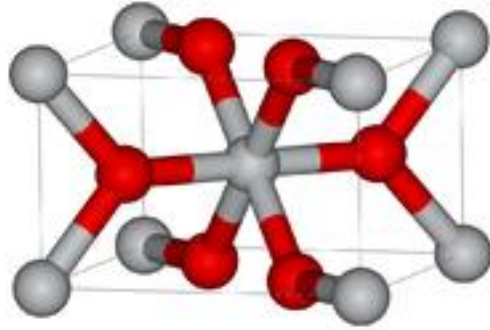
$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (\text{Ec. 2.4.3})$$

Donde,  $\rho$  es la resistividad y  $t$  es el espesor de la película.

La figura de mérito puede ser maximizada en un TCO si se logra una conductividad eléctrica lo más alta posible, combinado con la transmitancia óptica más alta posible [59].

### 2.4.2 Óxido de estaño dopado con flúor (FTO)

El FTO es un semiconductor tipo n con un band-gap de 3.7 eV y transmitancias de 80% que ha cobrado interés debido a que presenta excelentes propiedades que le permiten ser empleado en la fabricación de dispositivos como: sensores de gas, fotodiodos, contactos transparentes en celdas solares, entre otras aplicaciones [60]. El  $\text{Sn}_2$  se encuentra en la naturaleza en forma de casiterita, posee una estructura cristalina hexagonal rutilo, sus parámetros de red son  $a = b = 4.738$  y  $c = 3.188 \text{ \AA}$ . En la figura 2.4.3 se presenta la estructura cristalina del  $\text{Sn}_2$ , en donde se observa como el átomo de estaño se encuentra enlazado con 6 átomos de oxígeno [60].

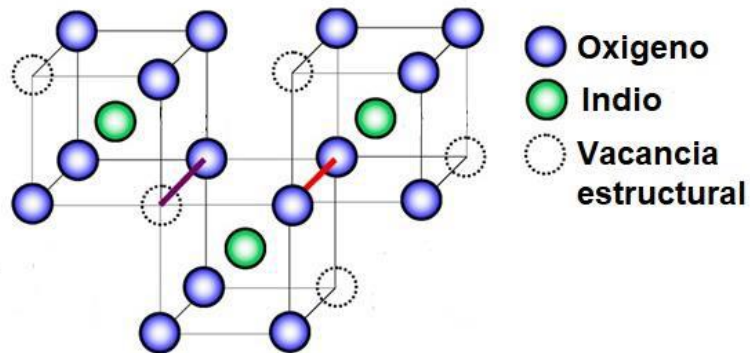


**Figura 2.4.3.** Estructura cristalina del óxido de estaño [60].

### 2.4.3 Óxido de estaño dopado con flúor (ITO)

El ITO (Indium Tin Oxide) es un material semiconductor tipo n con un band gap de 3.7 eV son su resistividad del orden de  $10^{-4}$  ohms-cm y la alta transparencia del orden del 85 % [61].

La estructura cristalina del  $\text{In}_2\text{O}_3$  presenta dos fases estables en volumen: cúbica bixbyte ( $a=10.118 \text{ \AA}$ ) y romboédrico ( $a=5.478 \text{ \AA}$  y  $c=14.51 \text{ \AA}$ ), se ha reportado que ambas fases poseen un gap indirecto y otro directo de  $E_g = 2.1 \text{ eV}$  a  $3.1 \text{ eV}$  y  $E_g = 3.1 \text{ eV}$  a  $3.8 \text{ eV}$  respectivamente. En la figura 2.4.4 se muestra la estructura cristalina del  $\text{In}_2\text{O}_3$  en fase cúbica. [61].



**Figura 2.4.4.** Estructura cristalina del óxido de indio  $\text{In}_2\text{O}_3$  fase cubica bixbyte [62].

Las películas delgadas en su fase cubica ya sea puras o dopadas pueden abarcar un amplio rango de aplicaciones, como pueden ser ventanas inteligentes, dispositivos de emisión de campo, sensores

de gases, dispositivos opto-electrónicos, etc., donde muchas de estas aplicaciones están aún en proceso de investigación y desarrollo [62].

La transmitancia de películas ITO está influenciada por un número de efectos secundarios que incluyen rugosidad superficial y la falta de homogeneidad óptica en la dirección normal a la superficie de la película; se han reportado películas crecidas de color marrón oscuro de ITO, esta opacidad se ha atribuido a granos de Sn no oxidados en la superficie de ITO debido a la ausencia de suficiente oxígeno durante el depósito [62-65].

El borde de absorción fundamental generalmente se encuentra en el rango ultravioleta del espectro y cambia a longitudes de onda más cortas a medida que aumenta la concentración de portadores. Esto es porque el intervalo de banda presenta una dependencia  $N^{2/3}$  debido al cambio de Moss-Burstein [62-65].

## 2.5 SPRAY PIROLISIS ULTRASÓNICO

La técnica de rocío pirolítico consiste en sintetizar películas delgadas sobre un sustrato caliente a partir de la pirolisis es decir la descomposición por efecto del calor del aerosol de una solución química.

Hay mecanismos diferentes a partir de los cuales se puede generar un aerosol de una solución. Las vibraciones ultrasónicas obtenidas por un material piezoeléctrico son aprovechadas con este fin. De esta manera, cuando se emplea un haz de ultrasonido en la técnica de rocío pirolítico se tiene el método de depósito ultrasónico [66].

A consecuencia de la incidencia de un haz ultrasónico en la superficie del líquido se producen vibraciones de tensión superficial cuya longitud de onda viene dada por la ecuación 2.5.1.

$$\lambda = \left( \frac{2\pi T}{\rho v^2} \right) \quad (\text{Ec. 2.5.1})$$

Donde,

$T$  es la tensión superficial del líquido.

$\rho$  es la densidad y

$\nu$  es la frecuencia del haz ultrasónico.

En la Figura 2.5.1 se muestra el sistema SPU.

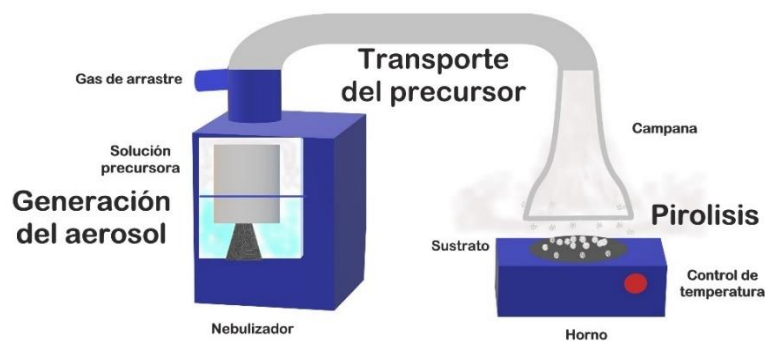


Figura 2.5.1 Sistema de depósito SPU.

El proceso de depósito por la técnica de Spray Pirolisis Ultrasónico se divide principalmente en tres etapas: generación del aerosol, transporte del aerosol y pirolisis.

### 2.5.1 Generación de aerosol

Debido a las vibraciones engendradas en la superficie del líquido y debido también a efectos de cavitación se genera un aerosol o rocío de la solución química. El diámetro de las gotas en el aerosol resulta ser proporcional a la longitud de onda de las vibraciones en la superficie del líquido. De este modo, el tamaño de las gotas en el aerosol, así como la cantidad de éste dependen de la naturaleza del líquido, de la frecuencia del haz ultrasónico, así como de la potencia empleada.

La producción del aerosol se puede ver reducida sustancialmente debido a una atenuación de las ondas acústicas producidas por el piezoeléctrico al viajar por la solución. La cantidad de rocío generado está en función de la frecuencia del piezoeléctrico. Las propiedades físicas del material como la viscosidad, tensión superficial, presión de vapor, así como la concentración molar, son parámetros que influyen en la cantidad de aerosol generado [66].

### 2.5.2 Transporte del aerosol

Una vez generado el aerosol, este es transportado hacia el sustrato caliente, para este propósito se introduce en el recipiente que contiene la solución y el aerosol un flujo de gas (comúnmente es aire

sirviendo a la vez como fuente de oxígeno para el depósito de óxidos) con el objeto de arrastrar el aerosol a través de los conductos y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente. En el horno de pirólisis se lleva a cabo la reacción pirolítica, la cual toma lugar gracias a que el sustrato se mantiene a cierta temperatura fija elevada. El sistema de calentamiento del sustrato es un parámetro importante, ya que determina críticamente la homogeneidad de la temperatura de la superficie del mismo. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente la mayoría de los solventes son evaporados y los materiales resultantes son depositados sobre el sustrato, la cinética de la reacción depende de la naturaleza de la solución y de la temperatura superficial del sustrato [61].

### 2.5.3 Impacto de la gota

La forma y el tamaño de la gota dependen de la naturaleza de la solución precursora. El diámetro más grande ha sido medido en la solución de cloruro de hasta  $580 \mu\text{m}$ , sin embargo, para las soluciones de acetatos y nitratos el impacto de las gotas tiene un diámetro de  $340 \mu\text{m}$  y  $380 \mu\text{m}$  respectivamente. El diámetro de salpicadura se reduce con el incremento de la tensión superficial.

Existen reportes que describen modelos numéricos de impacto de gotas sobre una superficie. Se ha demostrado que más allá de la velocidad, la gota se rompe cuando impacta sobre la superficie del sustrato. Esta velocidad es identificada por el número de Weber adimensional, como se muestra en la ecuación 2.4.5 [67].

$$We = \frac{\rho V^2}{\sigma} \quad (\text{Ec. 2.5.2})$$

Donde,

$\rho$  es la densidad del líquido,

$V$  es la velocidad de la gota,

$d$  es el diámetro de la gota y

$\sigma$  es la tensión superficial del líquido.

La ruptura de la gota ocurre cuando el número de Weber es igual o mayor que 80. Después del impacto sobre la superficie la gota adquiere forma plana. La forma de salpicadura depende de muchos factores tales como el tamaño del diámetro, de la gota, la velocidad, la tensión superficial de la gota del líquido, la temperatura y propiedades físicas de la superficie del sustrato.

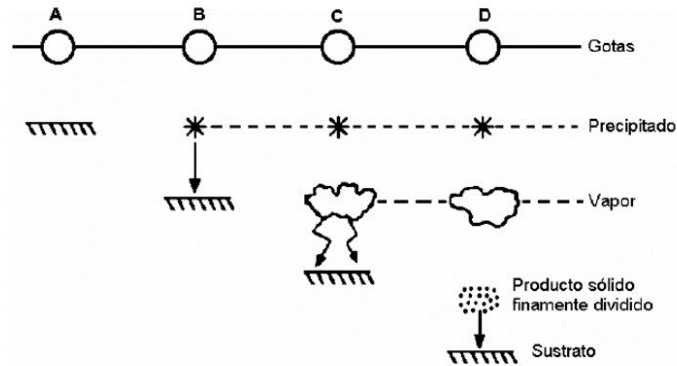
Trabajos realizados en la cual se emplearon soluciones precursoras como: acetatos, nitratos y cloruros para obtener películas delgadas de ZnO, encontraron una relación empírica, como se muestra en la ecuación 2.4.6, donde  $D$  es el diámetro de la gota [68].

$$\frac{D}{d} = 0.76We^{0.39} \quad (\text{Ec 2.5.3})$$

Dependiendo de la temperatura sobre la superficie del sustrato, se pueden considerar varios procesos de depósito.

- A. Bajas temperaturas ( $\sim 100+$ ): las gotas llegan al sustrato en estado líquido. El solvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.
- B. Temperaturas mayores ( $\sim 150$ ): el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de llegar al sustrato y los precipitados alcanzan sustrato en forma sólida.
- C. Temperaturas suficientemente altas ( $\sim 400+$ ) y componentes de la solución suficientemente volátiles: la evaporación del solvente y la sublimación de los precipitados ocurren consecutivamente. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en una fase gas-sólido heterogénea para producir el compuesto final. Este es un caso típico del CVD.
- D. Altas temperaturas ( $\sim 550+$ ): la reacción química se efectúa antes de que los vapores alcancen al sustrato. El producto se deposita sobre el sustrato en forma de polvo fino.

Aunque es posible obtener una película en cada uno de los casos descritos, la adherencia es sin embargo muy pobre en los casos A, B y D. La adherencia posiblemente puede mejorarse mediante tratamientos térmicos, aunque el material resultante, en general tendrá propiedades ópticas muy pobres. La opción C presenta excelente adherencia y alta calidad óptica sin necesidad de tratamientos térmicos. La Figura 2.5.2 muestra estos casos [69].



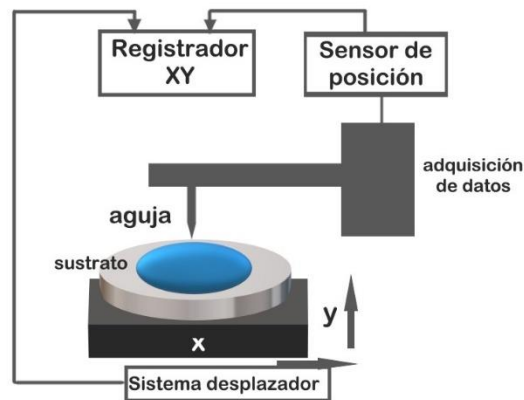
**Figura 2.5.2.** Esquema de depósito de la solución nebulizada para el rocío pirolítico en función de la temperatura [69].

## 2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se describen las diferentes técnicas de caracterización óptica, estructural y eléctrica utilizadas en esta tesis.

### 2.6.1 Técnica de perfilometría.

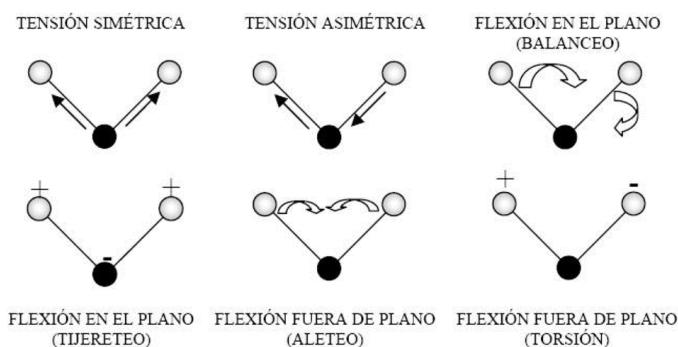
La perfilometría mecánica o de contacto, que es una técnica de análisis superficial en dos dimensiones basada en una aguja, la cual se encarga de realizar un desplazamiento vertical mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que esta realiza sobre la superficie de la muestra, obteniendo así el espesor de una película [70]. En la figura 2.6.1 se muestra el diagrama de un perfilómetro Dektak de superficie.



**Figura 2.6.1.** Diagrama de un perfilómetro de superficie.

### 2.6.2 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una técnica empleada en la caracterización estructural y composicional de materiales. Los espectros de absorción en la región infrarrojo tienen lugar a consecuencia de que los átomos enlazados vibran a frecuencias dentro de esta región. Estos cambios de energía se producen por las transiciones energéticas de los grupos atómicos al cambiar de unos estados vibracionales y rotacionales a otros. Cada grupo atómico o molécula tiene un espectro de absorción característico, compuesto por distintas bandas de absorción, cada una de ellas debidas a un tipo de enlace determinado (caracterizado por la fuerza de enlace y los átomos que lo forman) y su modo vibracional, como se observa en la Figura 2.6.2 para el caso de una molécula de 3 átomos [71].



**Figura 2.6.2.** Modos vibracionales de una molécula triatómica [71].

Un espectrofotómetro de FTIR contiene una fuente de radiación infrarroja, la cual pasa a través de un interferómetro de Michelson (elemento seleccionador de frecuencias) antes de incidir en la muestra. Este interferómetro está constituido por un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y uno móvil. Así, el haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Generándose, por lo tanto, dos ondas que viajan en fase en direcciones distintas hacia los espejos y una vez reflejadas las dos ondas se recombinan produciéndose una interferencia entre ambas [72]. Una vez que se ha obtenido un interferograma, es necesario convertirlo en un espectro. Esto se consigue a través del algoritmo de la transformada de Fourier. Tras la aplicación de la transformada de Fourier y la corrección de la fase a los datos, se obtiene un único espectro de la muestra, que, dividido por un espectro tomado en ausencia de muestra, da lugar a una representación del espectro de absorción como una medida de intensidad

(absorbancia infrarroja) en función de la frecuencia (o número de onda), tal es el caso del equipo usado en esta tesis el espectrofotómetro Bruker modelo Vector 22.

Para el caso particular del comportamiento de absorción de la molécula del  $\text{SiO}_x$  debemos saber los modos de vibración y sus frecuencias resonantes características del  $\text{SiO}_2$ . Los modos vibracionales detectables y que puedan ser medidos en el  $\text{SiO}_x$  son:

- Modo de balanceo (Rocking): en este modo normal de vibración, el oxígeno se mueve según un eje perpendicular al plano que forma la unidad Si-O-Si. Es el modo centrado a más baja frecuencia, aproximadamente a  $458 \text{ cm}^{-1}$ .
- Modo de doblamiento (Bending): el oxígeno se mueve según la línea que bisecta el ángulo formado por la unidad Si-O-Si. El modo se centra aproximadamente a  $812 \text{ cm}^{-1}$ .
- Modo de estiramiento: el movimiento del oxígeno es paralelo a la línea que une los dos átomos de silicio. Este modo se divide en 2: el modo donde los oxígenos adyacentes se mueven en fase centrado aproximadamente en  $1075 \text{ cm}^{-1}$  y el modo donde los oxígenos se mueven en oposición de fase, centrado a  $1150 \text{ cm}^{-1}$ [73].

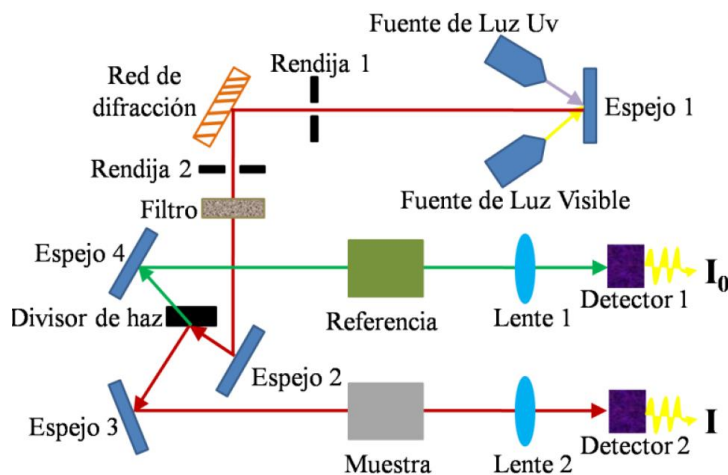
### 2.6.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (Uv-vis).

La espectroscopia UV-Vis fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicaron al análisis cuantitativo y a la determinación de las estructuras moleculares. Esta técnica permite realizar mediciones de transmitancia, reflectancia y absorbancia. La región espectral correspondiente al ultravioleta y visible va desde el UV lejano con longitud de onda entre 10 y 200 nm (también denominada UV de vacío porque el  $\text{O}_2$  absorbe en esta región justo por debajo de 200 nm), UV cercano entre 200 y 400 nm, y visible entre 400 y 780 nm del espectro electromagnético.

La radiación ultravioleta y visible se caracteriza por ser absorbida por los electrones de valencia de moléculas y átomos, los cuales son excitados a niveles más energéticos. La absorción de la radiación electromagnética por los electrones de valencia se encuentra, generalmente, dentro de la región ultravioleta del espectro; esto significa que, comúnmente, la materia es opaca a la radiación en alguna parte de esta región. Dado que las moléculas poseen un conjunto discreto de estados cuánticos, para que se produzca la absorción de la radiación incidente, la energía de los

fotones incidentes con frecuencia  $\nu$  debe coincidir con la diferencia de energía entre dos de estos estados energéticos, es decir,  $h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$ .

Una representación esquemática de los componentes de un espectrómetro típico se muestra en la Figura 2.6.3 [74].



**Figura 2.6.3.** Representación esquemática de un espectrofotómetro Uv-Vis [75].

### 2.6.3.1 Transmitancia

Cuando el haz de radiación UV-Vis atraviesa la muestra la intensidad incidente del haz  $I_0$ , es atenuada hasta  $I$ . Esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) la cual está dada por:

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{Ec. 2.6.1}$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón y  $d$  el espesor de la película. Este es el funcionamiento del equipo usado en esta tesis el espectrofotómetro UV-visible Thermo scientific evolution 600.

### 2.6.3.2 Coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y profundidad de penetración

De las mediciones de transmitancia se puede obtener el coeficiente de absorción  $\alpha$  a través de la siguiente ecuación 2.6.3.1 [76]:

$$\alpha (h\nu) = \frac{-\ln(T(h\nu))}{d} \tag{Ec. 2.6.2}$$

Donde  $T$  es la transmitancia y  $d$  es el espesor de la película.

y la profundidad de penetración mediante la ecuación 2.6.3.2 [76].

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{Ec. 2.6.3})$$

### 2.6.3.3 Energía del band gap ( $E_g$ )

La energía de la banda prohibida o band-gap ( $E_g$ ) de los semiconductores puede ser determinada a través de conocer el coeficiente de absorción como una función de la energía del fotón. La luz con una energía mayor que la banda prohibida será absorbida. Sin embargo, la absorción será muy baja para valores de  $h\nu$  cercanos a  $E_g$ . Así,  $E_g$  puede ser estimada a través de la ecuación conocida como gráfica de Tauc dada por la ecuación 2.6.4 [77]:

$$\propto h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Ec. 2.6.4})$$

Donde,  $B$  es una constante y el exponente  $n$  indica la naturaleza de la transición entre bandas.

Para valores de  $n = \frac{1}{2}$  y  $\frac{3}{2}$  corresponden a transiciones indirectas permitidas y prohibidas, respectivamente.

Para valores de  $n = 2$  y  $3$  están relacionados a transiciones directas permitidas y prohibidas respectivamente [75].

### 2.6.4 Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia es la emisión de fotones generados por un material el cual está bajo una excitación óptica. Es un método no destructivo utilizado para determinar y/o analizar la estructura electrónica de los materiales. En esta técnica, un haz de luz se dirige sobre la muestra, donde ésta se absorbe produciendo un exceso de energía en el material mediante un proceso llamado foto-excitación. Una forma de disipar este exceso de energía puede ser a través de transiciones radiativas que generen emisión de luz (luminiscencia).

La foto-excitación produce que los electrones dentro del material se muevan hacia estados permitidos de mayor energía. Cuando esos electrones regresan a su estado de equilibrio el exceso de energía puede ser liberada a través de la emisión de luz. La energía de la luz emitida está relacionada con la diferencia de los niveles de energía de los estados electrónicos involucrados en la transición, es decir con los estados de excitación y de equilibrio.

En el caso de la foto-excitación, esta luminiscencia se denomina fotoluminiscencia. La intensidad y el contenido espectral de esta fotoluminiscencia es una medida directa de diversas propiedades importantes en materiales opto-electrónicos [78].

Cuando la muestra es excitada mediante una fuente óptica, con energías  $h\nu > E_g$ , se generan pares electrón-hueco, los cuales pueden recombinarse por uno de tres mecanismos:

- recombinación radiativa (banda a banda),
- Shockley-Read-Hall (asistido por trampas) o
- recombinación Auger (energía perdida de otro portador) [79].

En la espectroscopia de emisión, un haz de luz producido por una lámpara de Xenón es dirigido hacia un monocromador para seleccionar una longitud de onda de excitación particular la cual es enfocada en la muestra. La emisión resultante es analizada por un monocromador y es recibida por un detector apropiado. Tal luminiscencia es causada por el decaimiento radiativo de los electrones desde los estados excitados creados por el haz de luz de excitación, los cuales regresan a su estado base. La Figura 2.6.4 muestra un esquema básico de un sistema de medición fotoluminiscente de un espectrofluorómetro FluroMax 3 Horiba Jobin Yvon utilizado en esta tesis.

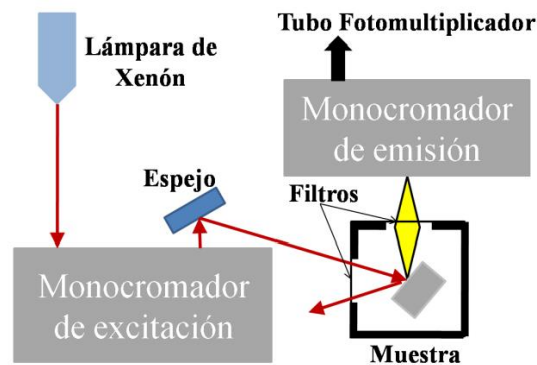


Figura 2.6.4. Representación esquemática de un sistema de medición de Fotoluminiscencia.

### 2.6.5 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más potentes a la hora de obtener información sobre la estructura cristalina de un material. Esta técnica se basa en el análisis de la interferencia

constructiva de los rayos X cuando son dispersados por un cristal debido al ordenamiento periódico de los átomos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, el cristal se comporta como una rejilla tridimensional, de tal manera que las ondas de rayos X ven a los átomos del cristal como ranuras de difracción. Esto se debe principalmente a que las longitudes de onda de los rayos X están dentro del rango de las distancias interatómicas de un cristal y por lo tanto estas ondas pueden experimentar fenómenos de difracción al incidir sobre él.

Los rayos X son radiación electromagnética caracterizada por una longitud de onda en el rango 0,01 - 10 nm. Los rayos X usados en difracción suelen presentar longitudes de onda en entre 0,5 y 2.5 Å. Dado que su longitud de onda característica es del mismo orden que las distancias interatómicas (del orden del angstrom) en sistemas periódicos, cuando los rayos X interactúan con estructuras cristalinas se puede producir el fenómeno de difracción. Este proceso se utiliza en el difractómetro Bruker modelo D8 discover usado en esta tesis.

Los principios básicos de esta técnica se fundamentan en la Ley de Bragg, la cual expresa la condición para que exista la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por ciertos planos cristalinos paralelos, como se muestra en la ecuación 2.6.5 [80, 81]:

$$2d_H \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 2.6.5})$$

Donde,

$n$  es un número entero,

$\lambda$  la longitud de los rayos X,

$2\theta$  el ángulo incidente y

$d_H$  la distancia entre los planos cristalinos de una misma familia  $H = (h, k, l)$ , donde  $h, k, l$  son los índices de Miller que describen el plano cristalino, como se muestra en la Figura 2.6.5.

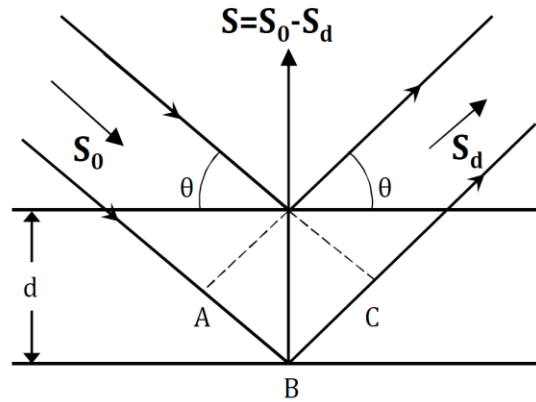


Figura 2.6.5. Diagrama esquemático de la DRX [80].

### 2.6.5.1 Tamaño del cristal

En 1918 Scherrer determinó que la anchura de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de partícula de la muestra, según la ecuación 2.6.6 [81]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (\text{Ec. 2.6.6})$$

Donde,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $L$  es el tamaño aparente de la partícula que corresponde a la altura de la columna promediada en volumen,  $\beta$  es la anchura a media altura del pico (en radianes) y  $K$  es la constante de Scherrer depende de la forma del cristalito y el método utilizado para calcular el tamaño [81].

### 2.6.6 Medición de resistividad ( $\rho$ )

Conocer la resistividad  $\rho$  de los materiales es importante para el análisis de las propiedades eléctricas de los dispositivos. La resistividad en el crecimiento epitaxial es generalmente uniforme.

La resistividad depende de la densidad de huecos ( $p$ ) y electrones ( $n$ ) libres, y de sus movilidades  $\mu_n$  y  $\mu_p$ . Las cuales dependen fuertemente del grado de interacción que tienen los portadores con la estructura cristalina. La ecuación de la resistividad se muestra en la ecuación 2.6.7 [82].

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (\text{Ec. 2.6.7})$$

La resistividad puede ser calculada a partir de la densidad de portadores y la movilidad que generalmente son desconocidas, consecuentemente debemos mirar hacia técnicas de medición alternativas. Los niveles de estas técnicas pueden ser desde sin contacto a través de contacto temporal hasta contacto permanente [83].

La resistencia superficial se puede escribir como en la ecuación 2.6.8:

$$R_{\square}(\Omega/\square) = 4.532 V/I \quad (\text{Ec. 2.6.8})$$

siendo el número 4,532 un factor geométrico. De la representación de  $V$  frente a  $I$  se obtiene un ajuste lineal cuya pendiente es  $4.532/R_{\square}$  y de donde se puede, por tanto, obtener el valor de  $R_{\square}$ .

### 2.6.7 Medición de Corriente – Voltaje (I-V)

Este tipo de medición eléctrica es la que se realiza inicialmente para caracterizar cualquier tipo de dispositivo eléctrico. De ellas se puede obtener información muy valiosa como puede ser la resistencia de contacto y del dispositivo en su conjunto. Este tipo de medida da la relación que existe entre la corriente  $I$  que pasa por un dispositivo y el voltaje  $V$  aplicado, o viceversa. Dependiendo del tipo de estructura que presenten los dispositivos la relación entre  $I - V$  será diferente [85]. El equipo Keithley 4200 SCS es capaz de realizar este tipo de mediciones y es el que se usó en esta tesis. De la caracterización I-V podemos obtener información acerca de los mecanismos de conducción que toman lugar en el dispositivo.

### 2.6.8 Mecanismos de conducción

Existen 2 tipos de mecanismos de conducción:

#### 1. Limitado por los electrodos

Estos mecanismos dependen de las propiedades de la unión entre el electrodo y el dieléctrico. El parámetro más importante en este tipo de mecanismos es la altura de la barrera de energía formada en la interfaz electrodo-dieléctrico. Dentro de este tipo de conducción se encuentran los siguientes:

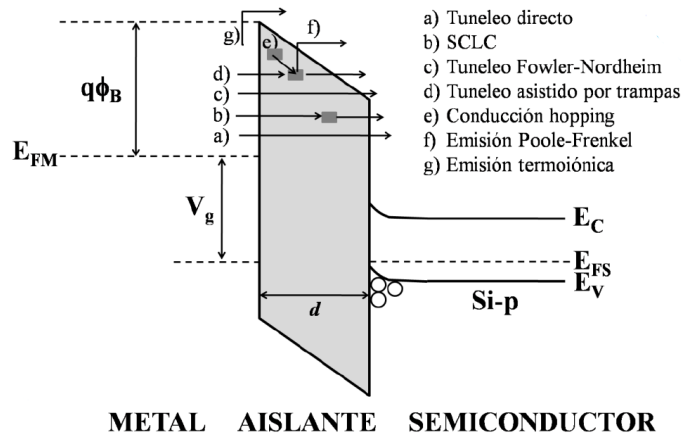
- Tuneleo directo, tuneleo Fowler-Nordheim, emisión Schottky, emisión termoiónica asistida por campo.

#### 2. Limitado por volumen

Estos mecanismos de conducción dependen únicamente de las propiedades del dieléctrico. El parámetro más importante en este tipo de mecanismos es el nivel de energía de las trampas en la película dieléctrica. Dentro de este tipo de conducción se encuentran los siguientes:

- Poole Frenkel, conducción de salto, limitada or carga espacial (SCLC), conducción iónica

La Figura 2.6.6 muestra una representación de estos mecanismos.



**Figura 2.6.6.** Representación de los modelos de conducción en una estructura tipo MIS [85].

A continuación, se explican los mecanismos de conducción más comúnmente observados [85-88]. Los significados de las variables utilizadas en las ecuaciones son mostrados en la Tabla 2.6.1.

**a) Tuneleo directo:** los electrones atraviesan la barrera de potencial en un solo paso. Los electrones ven el espesor total  $d$  del dieléctrico. Depende fuertemente del campo eléctrico y es independiente de la temperatura. Generalmente se presenta en películas dieléctricas muy delgadas (menores a 3.5 nm) y a bajos campos eléctricos.

$$J = \frac{q^2}{2\pi\hbar d^2} \left[ \left( \phi_B - \frac{E_i d}{2} \right) \exp \left( -\frac{4\pi d \sqrt{2m^* q}}{\hbar} \sqrt{\phi_B - \frac{E_i d}{2}} \right) - \left( \phi_B + \frac{E_i d}{2} \right) \exp \left( -\frac{4\pi d \sqrt{2m^* q}}{\hbar} \sqrt{\phi_B + \frac{E_i d}{2}} \right) \right] \quad (\text{Ec. 2.6.9})$$

**b) Tuneleo Fowler-Nordheim:** los electrones atraviesan la barrera de potencial en un solo paso como en el tuneleo directo, pero aquí los electrones sólo ven una parte del espesor del dieléctrico y la corriente de compuerta es debida al tuneleo a través de una barrera triangular. Depende fuertemente del campo eléctrico y es independiente de la temperatura. Generalmente

se presenta en películas dieléctricas no muy delgadas (mayores a 3.5 nm) y a altos campos eléctricos

$$J = \frac{q^2}{8\pi h \phi_B} \frac{m}{m^*} E_i^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2qm^*}\phi_B^{3/2}}{3hE_i}\right) \quad (\text{Ec. 2.6.10})$$

- c) **Emisión Schottky:** la emisión de Schottky es un mecanismo de conducción que, si los electrones pueden obtener suficiente energía proporcionada por la activación térmica, los electrones en el metal superarán la barrera energética en la interfaz metal-óxido.

$$J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q(\phi_B) - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}}{kT}\right], \quad A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} \quad (\text{Ec. 2.6.11})$$

- d) **Emisión Poole-Frenkel:** algunos electrones se encuentran dentro de trampas. Debido a la excitación térmica estos pueden ser emitidos dentro de la banda de conducción del dieléctrico. Al aplicar un campo eléctrico a través del dieléctrico, la barrera de coulomb que experimenta un electrón atrapado puede ser reducida. La reducción de dicha barrera puede incrementar la probabilidad de que un electrón sea térmicamente excitado de la trampa a la banda de conducción del dieléctrico. Aquí  $\theta_B$  es la profundidad a la que se encuentra el pozo de potencial de la trampa.

$$J = q\mu N_c E_i \exp\left(\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE_i/\pi\epsilon_i})}{kT}\right) \quad (\text{Ec. 2.6.12})$$

- e) **Conducción limitada por la carga espacial (SCLC):** se presenta cuando los portadores son inyectados dentro de un material donde existe muy poca carga de compensación, tales como aislantes o semiconductores ligeramente dopados. Para un aislante libre de trampas la conducción SCLC sigue la siguiente ley.

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{Ec. 2.6.13})$$

- f) **Conducción hopping:** es debida a efectos de tuneleo de electrones atrapados brincando (hopping) de una trampa a otra dentro del dieléctrico. La energía de los portadores es menor que la máxima energía de la barrera de potencial entre dos trampas. En este caso los portadores podrán seguir transitando utilizando el mecanismo de tuneleo.

$$J = qanv \exp\left(\frac{qaE_i}{kT} - \frac{E_a}{kT}\right)$$

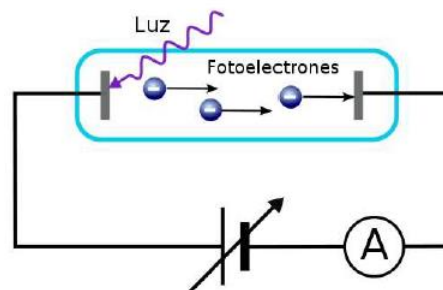
(Ec. 2.6.14)

**Tabla 2.6.1.** Variables utilizadas en las ecuaciones de los mecanismos de conducción con su significado y unidades.

Variables	Nombre	Unidades
$R$	Constante de Richardson	
$T$	Temperatura	$K$
$k$	Constante de Boltzmann	$J/K$
$q$	Carga elemental	$C$
$\phi_B$	Altura de la barrera	$Ev$
$E_i$	Campo eléctrico en el aislante	$V/m$
$\epsilon_i$	Permitividad absoluta del aislante	$F/m$
$E_a$	Energía de activación de electrones	$J$
$\mu$	Movilidad de electrones	$m^2/(V-s)$
$N_C$	Densidad de estados en la Bc	$cm^{-3}$
$h$	Constante de Planck	$J-s$
$m^*$	Masa efectiva del electrón	$kg$
$m_e$	Masa del electrón	$kg$
$d$	Espesor del aislante	$m$
$a$	Espacio medio entre trampas	$cm$
$n$	Concentración de electrones en la Bc	$cm^{-3}$
$v$	Frecuencia de la vibración térmica del electrón atrapado	$Hz$

## 2.7 EFECTO FOTOELÉCTRICO

El efecto fotoeléctrico es el fenómeno en el que las partículas de luz llamadas fotones, impactan con los átomos de un metal arrancando sus electrones, es decir salen del material al vacío. El electrón se mueve durante el proceso, dando origen a una corriente eléctrica como se observa en la Figura 2.7.1 [89].


**Figura 2.7.1.** Esquema del efecto fotoeléctrico [20].



En 1905, mediante el uso de nuevos conceptos de la mecánica cuántica, Einstein supuso que la radiación incidente consistía en paquetes de energía localizada  $E = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de radiación. Cuando un fotón incide sobre el metal, transfiere toda su energía a alguno de los electrones y si esta energía es suficiente para romper la ligadura del electrón con el metal, entonces el electrón se desprende.

Cuando los fotones inciden sobre una superficie metálica puede ocurrir que los fotones sean reflejados de acuerdo con las leyes de la óptica o que desaparezcan cediendo toda su energía para excitar a los electrones. Los principios básicos que rigen el efecto fotoeléctrico son los siguientes:

- No hay emisión de electrones si la frecuencia de la luz incidente cae por debajo de la frecuencia umbral  $\nu_0$ , que es una característica del metal iluminado.
- El efecto se observa si la frecuencia de la luz excede la frecuencia umbral, y el número de fotoelectrones emitidos es proporcional a la intensidad de la luz; sin embargo, la energía cinética máxima de los fotoelectrones es independiente de la intensidad de la luz.
- La energía cinética máxima de los fotoelectrones se incrementa con el aumento de la frecuencia de la luz.
- Los electrones de la superficie se extraen casi de manera instantánea, incluso a bajas intensidades.

La teoría de Einstein, en cambio, predice que: una radiación de frecuencia adecuada, aunque de intensidad sumamente baja, produce emisión de electrones en forma instantánea. Pasaron diez años de experimentación hasta que la nueva teoría fue corroborada y aceptada. Se determinó el valor de  $h$  a partir de experiencias de efecto fotoeléctrico y se encontró que concordaba perfectamente con el valor hallado por Planck a partir del espectro de radiación de cuerpo negro. Desde ese momento los físicos aceptaron que, si bien la luz se propaga como si fuera una onda, al interactuar con la materia (en los procesos de absorción y emisión) se comporta como un haz de partículas. Esta sorprendente conducta es lo que se ha llamado la dualidad onda-partícula de la luz [21].

### 2.7.1 Fotoconductividad

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos de la banda de valencia. La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres.

Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones, se pueden generar portadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina fotoconductividad. De este modo, cuando un material que es fotoconductor es iluminado, la conductividad aumenta [90].

El principio básico sobre el que se basa la fotoconductividad es muy simple, si un semiconductor es irradiado con luz de una longitud de onda donde la transición electrónica entre la banda de valencia y conducción ocurre, la conductividad del material se incrementa. Si un pulso de luz es aplicado se crean pares electrón-hueco a través de la absorción de la luz. Esta absorción crea un exceso de portadores en el material, y debido a que hay más portadores libres, entonces la conductividad aumenta.

Existen dos tipos de fotoconducción:

1. Cuando un fotón de energía mayor o igual que la banda prohibida del material incide sobre un semiconductor, puede ser absorbido por el material, pasando un electrón a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia; estos dos portadores contribuyen al aumento de la conductividad del material. En este caso la conductividad es denominada intrínseca [90].
2. En el caso de materiales con defectos, impurezas o cualquier tipo de distorsión puede ocurrir que un fotón de energía menor que la banda prohibida del material se absorba y los electrones pasen a la banda de conducción o se formen huecos en la banda de valencia, en este caso solo se incrementa un tipo de portador. Este proceso da lugar a la fotoconductividad extrínseca [90].

### 2.7.2 Efecto Fotovoltaico

El efecto fotovoltaico consiste en la generación de una fuerza electromotriz en un material al hacer incidir sobre él fotones que interactúan con su configuración electrónica generando pares

electrón-hueco que darán lugar, dependiendo de la configuración del circuito, a una fotocorriente y/o un fotovoltaje.

El efecto fotovoltaico se basa en el efecto fotoeléctrico, para transformar las diferentes longitudes de onda que recibe de la luz en energía eléctrica, es decir, existe la generación de una corriente y un voltaje fotogenerados, sin la necesidad de aplicar alguna polarización externa.

La teoría de bandas puede explicar este efecto fotovoltaico en materiales sólidos: Los enlaces entre los átomos de un cristal, así como los fenómenos de transporte eléctrico se deben a interacciones entre los electrones más alejados del núcleo (electrones de valencia) de los diferentes átomos. De esta manera, forman una red y crean un campo de niveles accesibles (bandas electrónicas). En el cero absoluto, los electrones de valencia llenan la banda de energía más baja, conocida como banda de valencia (Bv). Los niveles energéticos superiores no ocupados por electrones se denominan banda de conducción (Bc). La diferencia de energía entre la Bv y la Bc es conocida como banda prohibida o band gap. El band gap determinará la absorción de la luz [91].

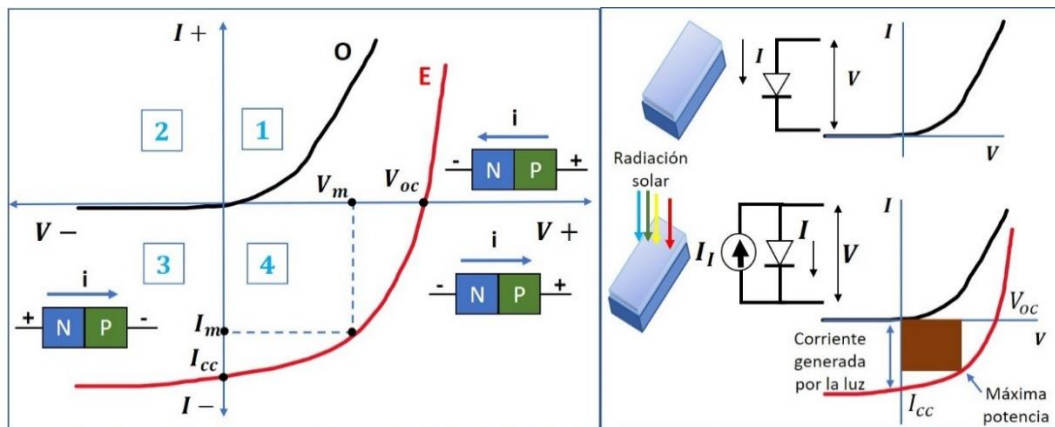
El efecto fotovoltaico generalmente ocurre en una estructura de unión tipo p-n como se explica a continuación:

1. Se realiza la unión p-n y se forma la zona de deserción, que carece de carga en movimiento y forma un campo eléctrico interno.
2. Ocurre la generación de pares electrón-hueco en ambos lados de la unión p-n debido a la absorción de fotones de luz.
3. Los pares electrón-hueco generados alcanzan la zona de deserción o carga espacial.
4. Los pares electrón-hueco son separados por el campo eléctrico interno, luego los electrones en el semiconductor tipo p se desplazan hacia el tipo n y los huecos del tipo n se mueven hacia el tipo p, generando una fotocorriente. [91]

La efectividad del campo eléctrico interno para hacer fluir a los portadores minoritarios fotogenerados de forma que produzcan la fotocorriente mencionada, dependerá de que los mismos no se pierdan en su trayecto hacia la región donde existe el campo y también de la intensidad del campo eléctrico, una forma más correcta de visualizar el efecto fotovoltaico es entender que para

que se genere una fotocorriente, los pares electrón-hueco generados por la luz deben de ser separados antes de que se recombinen a través de las trampas en el volumen o en la superficie.

Desde el punto de vista eléctrico, las celdas fotovoltaicas de unión p-n pueden compararse con los diodos de silicio, así la curva Voltaje-Corriente trazada en oscuridad (O) resulta igual a la de un diodo ordinario, mientras que la curva correspondiente a la incidencia sobre la celda de una determinada iluminación (E), resulta de la traslación de la curva anterior, proporcional a la energía luminosa recibida. Esta configuración se muestra en la Figura 2.7.2 [20, 91].



**Figura 2.7.1.** Curva I-V característica de celdas fotovoltaicas de unión p-n .

Analizando la curva O y E se observa lo siguiente:

- En el cuadrante 1, correspondiente al diodo con polarización directa, la curva E no sale del origen, sino que cuando la corriente es cero existe un voltaje en los contactos lo que llamamos voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ).
- En el cuadrante 3, la curva O indica la corriente inversa de fuga en oscuridad en función del voltaje inverso, mientras que la curva E da la variación de esa corriente con la iluminación, en este punto la celda funciona como fotodiodo.
- En el cuadrante 4, la celda funciona como generador de energía, siendo la región de trabajo normal de las celdas fotovoltaicas como se muestra en la Figura 2.7.1. La potencia que entrega la celda se calcula multiplicando el valor de voltaje máximo  $v_m$  por el valor de la corriente máxima  $I_m$  [91].

El efecto fotovoltaico involucra dos procesos básicos: la generación de pares electrón- hueco como portadores de carga eléctrica y la separación de estos portadores sin la necesidad de aplicar un voltaje externo al material o a la estructura, por lo que se forma un flujo neto de corriente eléctrica en una dirección en particular y con ello la energía eléctrica generada por la luz puede ser aprovechada.

## 2.8 SEMICONDUCTORES Y TEORÍA DE BANDAS

Los materiales se pueden clasificar por diversas características, en este caso considerando a sus propiedades eléctricas como parámetro, se tienen tres grupos: los conductores, los semiconductores y los aislantes. Los semiconductores son materiales que conducen la electricidad mejor que un aislante, pero en menor grado en comparación con un conductor, cuya resistividad se encuentra comprendida entre la de los aislantes que es de  $10^{12} \Omega\text{-cm}$  y la correspondiente a la de los conductores que es de  $10^{-5} \Omega\text{-cm}$ , además los semiconductores tienen la característica que su conductividad aumenta al aumentar la temperatura (en la mayoría de los casos) [92].

La física clásica no da una explicación al fenómeno de conducción dentro de un semiconductor (teoría de Drude), es necesario recurrir a la mecánica cuántica, con el uso de la teoría de bandas. Los procesos de conducción en metales y semiconductores son diferentes. Para dispositivos al vacío la conducción se relaciona con electrones como únicos portadores de carga, mientras que para semiconductores se tienen dos tipos de portadores que son los electrones y los huecos, además de que en este caso el movimiento de los portadores está relacionado tanto por fuerzas o campos externos aplicados como por el potencial de los mismos átomos del semiconductor. Se sabe que los átomos se pueden describir mediante un núcleo positivo que contiene neutrones y protones, además este núcleo se encuentra rodeado de una nube de electrones organizados en capas. Cada capa electrónica contiene un cierto número de orbitales, siendo estos definidos por sus números cuánticos y con una ocupación máxima de dos electrones con espín opuesto, obedeciendo el principio de exclusión de Pauli, éste dice que no es posible tener dos electrones con los mismos números cuánticos. Entonces cuando se forma un sólido a partir de átomos aislados los orbitales de cada átomo se van acomodando de tal forma que no se viole el principio de exclusión de Pauli, es decir que los átomos no pueden mantener sus niveles de energía originales, pues si los mantuvieran se encimarían unos con otros y tendrían los mismos números cuánticos, por lo tanto, se van agrupando en bandas como se observa en la Figura 2.8.1 [93, 94].

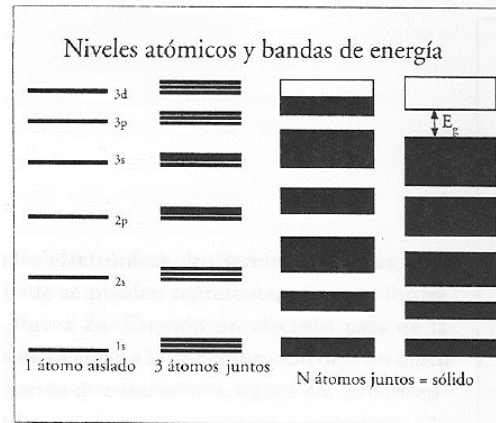


Figura 2.8.1. Estructura de bandas [95].

### 2.8.1 Bandas de energía

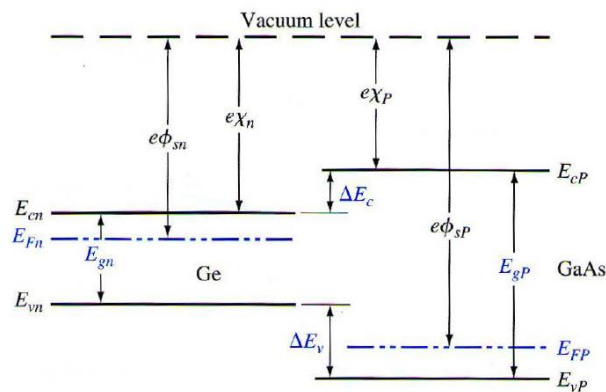
Dependiendo de los átomos con los cuales se forma el sólido las bandas menos ligadas, es decir, las correspondientes a los electrones más externos pueden quedar ya sea parcial o totalmente llenas, es ahí precisamente en esa última banda donde radica la gran diferencia de las propiedades eléctricas y en consecuencia la diferencia entre los distintos tipos de materiales. Aplicando un cierto voltaje a un material con una banda semi-llena los electrones menos ligados de la banda podrían pasar sin mucho problema a un nivel de energía inmediato superior y viajar dentro del material ya que existen muchos estados vacíos a los cuales pueden estar cambiándose continuamente. Entre los últimos estados ocupados de la banda llena y los primeros desocupados de la banda vacía se encuentra una brecha energética o banda de energía prohibida ( $E_g$ ), que solamente se puede superar adquiriendo una energía igual o mayor a ésta. Si  $E_g$  es grande se tiene un material aislante, pero cuando la banda no es tan grande y es posible por medio de alguna excitación externa ya sea temperatura, luz, un campo eléctrico, o algún otro que los electrones puedan pasar de la banda llena conocida como banda de valencia a la banda vacía conocida como banda de conducción, se tendrá como resultado una corriente eléctrica, que es lo que caracteriza a un semiconductor. Las bandas de valencia y conducción son las que determinan las propiedades electrónicas de los semiconductores. Entonces cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción deja en la banda de valencia un hueco que es una carga positiva equivalente al electrón [93, 94].

Si se le aplica una diferencia de potencial al semiconductor, los electrones de ambas bandas (de valencia y de conducción) se mueven hacia el polo positivo, pero se debe notar que en la banda

de valencia ese movimiento es equivalente al movimiento del hueco en dirección contraria. De esta forma es posible describir el movimiento de los huecos como una corriente eléctrica de cargas positivas, entonces dentro de un semiconductor se tienen portadores de carga negativa que son los electrones y además portadores de carga positiva que son los huecos y como éstos viajan en direcciones contrarias ambos contribuyen a la corriente eléctrica.

### 2.8.2 Heterouniones

Se necesitan 2 materiales para formar una heterounión, estos materiales tienen diferente  $E_g$ , por lo que habrá una discontinuidad en la interfaz de la unión que puede ser abrupta cuando la unión se realiza con un material con una  $E_g$  estrecha y un material con una  $E_g$  ancha, y se da una unión graduada si la diferencia de  $E_g$  de los materiales es similar. Hay cuatro tipos básicos de heterouniones: en donde el tipo de dopante cambia en la unión llamados anisotipos, se pueden formar uniones nP o Pp, donde la letra mayúscula indica el material con banda prohibida más grande y heterouniones con el mismo tipo de dopante a ambos lados de la unión llamados isotipos, se pueden formar uniones nN y pP [96]. La Figura 2.8.2 muestra los diagramas de bandas de energía de materiales tipo *n* y tipo *p*, con el nivel de vacío utilizado como referencia.



**Figura 2.8.2.** Diagrama de bandas de un material con un bandgap estrecho y un material con un bandgap amplio antes de la unión [96].

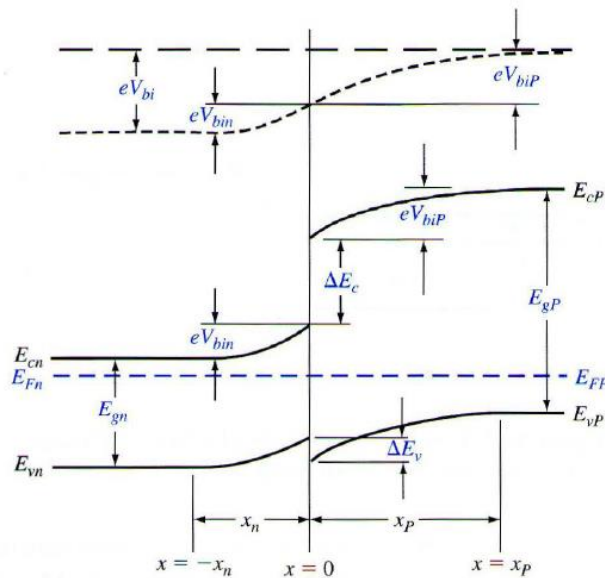
La afinidad electrónica del material de  $E_g$  ancho es menor que la afinidad del material de  $E_g$  estrecho. La diferencia entre las dos energías de la banda de conducción se denota por  $\Delta E_c$ , y la diferencia entre las dos energías de la banda de valencia se denota por  $\Delta E_v$ . Esta relación se define en la ecuación 2.8.1 y 2.8.2.

$$\Delta E_c = e(X_n - X_p) \quad (\text{Ec. 2.8.1})$$

$$\Delta E_c + \Delta E_v = E_g p - E_g n = \Delta E_g \quad (\text{Ec. 2.8.2})$$

En la heterounión abrupta ideal que utiliza semiconductores dopados no degenerados el nivel de vacío es paralelo a las bandas de conducción y de valencia. Si el nivel de vacío es continuo, entonces existirán las mismas discontinuidades en  $\Delta E_c$ , y  $\Delta E_v$  en la interfaz de la heterounión. Esta situación ideal se conoce como regla de afinidad electrónica, aunque todavía hay cierta incertidumbre sobre la aplicabilidad de esta regla [96].

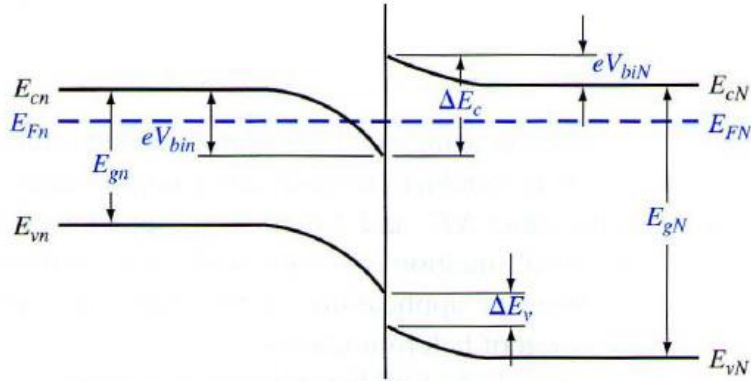
La Figura 2.8.3 muestra una heterounión nP ideal en equilibrio térmico. Para que los niveles de Fermi en los dos materiales se alineen, los electrones (n) en la región estrecha y los huecos (p) en la región amplia deben fluir a través de la unión. Este flujo crea una región de carga espacial en las proximidades de la unión metalúrgica. La carga espacial dentro de la región *n* se denota por  $X_n$  y la carga espacial dentro de la región *p* es denotada por  $X_p$ .



**Figura 2.8.3.** Diagrama de bandas de una heterounión nP en equilibrio térmico [96].

La Figura 2.8.4 muestra el diagrama de bandas de energía de una heterounión nN en equilibrio térmico. Los materiales pueden ser tipo n moderadamente a fuertemente dopado o incluso intrínsecos. En este caso para lograr un equilibrio térmico los electrones desde el material con band-gap ancho fluyen hacia el material con band-gap estrecho formando una capa de acumulación de

electrones en el pozo de potencial adyacente a la interfaz. Estos electrones tienen niveles de energía cuantificados en una dirección espacial perpendicular a la interfaz, pero pueden moverse en las otras dos direcciones espaciales.



**Figura 2.8.4.** Diagrama de bandas de una heterounión nN en equilibrio térmico [96].

## REFERENCIAS

- [1] L. T. Canham, (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 10, p. 1046.
- [2] H.S. Nalwa, "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology: Porous Silicon", Vol. 4, Academic Press, pp. 160-229.
- [3] Tomozeiu, N. (2011). Silicon Oxide (SiO<sub>x</sub>, 0<math>x</math>2): a Challenging Material for Optoelectronics. In *Optoelectronics-Materials and Techniques*. InTech.
- [4] K. Sattler, "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Silicon Nanowires", American Scientific Publishers, Vol. 9, 2004, pp. 815-835.
- [5] Z. Yu, M. Aceves, J. Carrillo y F. Flores, (2003). Single electron charging in Si nanocrystals embedded in silicon-rich oxide, *Nanotechnology*, 14, pp. 959-964.
- [6] Yu, H., Zeng, J. Q., & Qiu, Z. R. (2011). Silicon nanocrystals. In *Crystalline Silicon-Properties and Uses*. InTech.
- [7] Y. C. Fang, W. Q. Li, L. J. Qi, L. Y. Li, Y. Y. Zhao, Z. J. Zhang, and M. Lu, (2004). Photoluminescence from SiO<sub>x</sub> thin films: effects of film thickness and annealing temperature, *Nanotechnology*, 15, 495-500.
- [8] Franzo, G., Irrera, A., Moreira, E. C., Miritello, M., Iacona, F., Sanfilippo, D., & Priolo, F. (2002). Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures. *Applied Physics A*, 74(1), 1-5.
- [9] A. Luna-López, M. Aceves-Mijares, O. Malik, J. Pedraza and C. Falcony, (2005). Proc. ICO20, 20th congress of the International Commission for Optics, Changchun, China, Vol. 6029.
- [10] Z. J. Hernández Simón, (2018). Propiedades fotovoltaicas de películas SRO depositadas mediante HFCVD en estructuras ITO/SRO/Si Y AU/SRO/Si, CIDS.
- [11] G. O. Mendoza Conde, (2018). Propiedades fotoeléctricas de películas de SRO depositadas por mediante HFCVD en estructuras Au/SRO/Si, CIDS.
- [12] M. V. Wolkin, J. Jorne, and P. M. Fauchet, (1999). Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 82 (1), 197.
- [13] M. Luppi and S. Ossicini, (2003). Multiple Si=O bonds at the silicon cluster surface, *J. Appl. Phys.* Vol. 94 (3), 2130.
- [14] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, Harry A. Atwater, M. L. Brongersma and A. Polman, (1996). The role of quantum-confined excitons vs defects in the visible luminescence of SiO<sub>2</sub> films containing Ge nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 68 (18), 2511.
- [15] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, and G. Galli, Surface Chemistry of Silicon Nanoclusters, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 88, 097401, (2002).
- [16] N. Dalbosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella, and F. Iacona, (2003). Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* Vol. 68, 085327.

- [17] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, and G. Galli, (2002). Surface Chemistry of Silicon Nanoclusters, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 88, 097401.
- [18] M. V. Wolkin, J. Jorne, and P. M. Fauchet, (1999). Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 82 (1), 197.
- [19] M. Luppi and S. Ossicini, (2003). Multiple Si=O bonds at the silicon cluster surface, *J. Appl. Phys.* Vol. 94 (3), 2130.
- [20] A. Benítez Lara, (2015), Estudio de las propiedades estructurales y ópticas de óxido de silicio fuera de estequiometría, depositado por HFCVD, tesis doctoral, CIDS.
- [21] Vázquez Valerdi, D. E. (2016). Investigación de las propiedades eléctricas y optoelectrónicas de óxidos nanoestructurados con nanopartículas de silicio. tesis doctoral, CIDS.
- [22] A. Sherman, (1987). *Chemical Vapour Deposition for Microelectronics. Principles, Technology and Applications.* Noyes Publications, NJ.
- [23] Coyopol, A., García Salgado, G., Díaz, T., Rosendo, E. & Juárez, H. (2010). Propiedades fotoluminiscentes de películas de SiO<sub>x</sub> crecidas por la técnica de HFCVD, *Superficies y Vacío*, 23(S), 147-152.
- [24] Hitchman, M. L., & Jensen, K. F. (Eds.). (1993). *Chemical vapor deposition: principles and applications*, Elsevier.
- [25] Michael. L. Hitchman, Klavs F. Jensen, *Chemical vapor deposition Principles and applications* (Edit. Academic Press, 13-27, 1993,
- [26] [5] Yongdong Xu, Xiu-Tian Yan, *Chemical Vapor Deposition*, Springer-Verlag, London, England, 215- 223, 2010.
- [27] S. Dushman and J. Lafferty, (1962). *Scientific Foundations of Vacuum Techniques*, New York: Wiley and Sons.
- [28] Samuel Maron, Carl Prutton, (1989). *Fundamentos de fisicoquímica*, Limusa editores, México.
- [29] O. Madelung, (1996). *Semiconductors-Basic Data*, Springer, 2<sup>a</sup> Edition.
- [30] A. B. M. Almamun Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y-W Ok, T-Y Seong, (2000). Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers”, *Appl. Phys. Lett.* 76, 550.
- [31] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, F. Datchi, J. P. Iti, A. Polian, F. Baudalet, (2002). Trapping of cubic ZnO nanocrystallites at ambient conditions, *Appl. Phys. Lett.* 81, 4820.
- [32] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, (1999). Anomalous relaxations and chemical trends at III-V nitride non-polar surfaces”, *Phys. Rev. B* 59, 8026.
- [33] J. Zúñiga Pérez, (2005). Crystal growth and characterization of II-VI oxides thin films, Tesis Doctoral.
- [34] M. Henini, (2013). *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*, Elsevier.
- [35] C. A. Arguello, D. L. Rosseau, S. P. S. Porto, (1969). First-order Raman effect in wurtzite type crystals, *Phys. Rev.* 181, 1351.



- [36] J. M. Calleja, M. Cardona, (1977). Resonant Raman-Scattering in ZnO”, *Phys. Rev. B* 16, 3753.
- [37] C. Klingshirn, (2007). ZnO: From basics towards applications”, *Phys. stat. sol. B* 244, 3027.
- [38] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J. Appl. Phys.* 98, 041301.
- [39] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, (2006). Optical Properties of ZnO Nanostructures, *Small* 2, 944.
- [40] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, (2005). Repeated temperature modulation epitaxy for p type doping and light-emitting diode based on ZnO, *Nature Mater.* 4, 42.
- [41] K. Schuergraf, (1988). Handbook of thin-film deposition processes and techniques. United States.
- [42] L. Martínez Pérez, (2005). Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc, Doctorado, Instituto Politécnico Nacional.
- [43] J. George, (1992). Preparation of thin films. New York: M. Dekker.
- [44] J. Albella Martín, O. Sánchez and I. Jiménez, (2003). Láminas delgadas y recubrimientos. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [45] D. Perednis and L. Gauckler, (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, *J Electroceram*, vol. 14, no. 2, pp. 103-111.
- [46] H.M. Rosenberg, (1985). The Solid State, 2da. edición, Ed. Oxford University Press, cap. 9.
- [47] W. Tang, D.C. Cameron, (1994). *Thin Solid Films* 238 83–87.
- [48] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt (1996). *Journal of Applied Physics* 79, 7983.
- [49] C. G. Granqvist, (2004). Solar energy materials.
- [50] M. Miki Yoshida, E. Andrade, (1993). Growth and structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique. *Thin Solid Films*, págs. 87-96.
- [51] F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, (1999). Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *thin solid films*, págs. 192-202.
- [52] K. Ketpang, M. Kim, S. Kim, S. Shanmugam, (2013). High performance catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction based on SiO<sub>2</sub>/WO<sub>3-x</sub> nanofacets, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, Vol. 38. 9732–9740.
- [53] A. Stadler, (2012). Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview, *Materials*, vol. 5, no. 12, pp. 661-683.
- [54] Minami, (2005). *Semiconductor and Technology* 20, S35.

- [55] M. Pagliaro, G. Palmisano and R. Ciriminna, (2008). Flexible solar cells. Weinheim [Germany]: Wiley-VCH.
- [56] K. Chopra, S. Major and D. Pandya, (1983). Transparent conductors—A status review, *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1-46.
- [57] J.G. Lu Y.P. Wang, X. Li, D. Song, (2011). Transparent Conductive and near-infrared Reflective Cu-Based Al-Doped ZnO Multilayer Films Grown by Magnetron Sputtering at Room Temperature, *Applied Surface Science* 257.
- [58] G. Haacke, (1976). *Appl. Phys* 47.
- [59] A.C. Olivieri and G. M. Escandar, (2004). Analytical Figures of Merit.
- [60] Q. H. Wu, J. Song, J. Kang, Q. F. Dong, S. T. Wu and S. G. Sun, (2007). Nano-particle thin films of thin oxides, *Materials Letters*, 61, 3679-3684.
- [61] G. Flores, S. Alcantara Iniesta, A. Sierra Fernandez, L. S. Gomez Villalba, M. E. Rabanal, O. Milosevic, (2014). Structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:F films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Physics, Material Science* 27(14) pp 126-132.
- [62] F. Kurdesau, G. Khripunov, A. da Cunha, M. Kaelin and A. Tiwari, (2006). Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 9-20, pp. 1466-1470.
- [63] J. Fan and J. Goodenough, (1997). X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films, *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, p. 3524.
- [64] P. Nath and R. Bunshah, (1980). Preparation of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and tin-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by a novel activated reactive evaporation technique, *Thin Solid Films*, vol. 69, no. 1, pp. 63-68.
- [65] L. Gupta, A. Mansingh and P. Srivastava, (1989). Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films, *Thin Solid Films*, vol. 176, no. 1, pp. 33-44.
- [66] M. Langlet and J. C. Joubert, (1993). *Chemistry of Advanced Materials*, C. N. R. Rao, Blackwell Science, Oxford, England, p. 55.
- [67] N. Ren and W. Marshall, (2014) Characterization the Initial Spray from Large Weber Number Impinging Jets, *International Journal of Multiphase Flow* 58.
- [68] N. Lehraki et al, (2012). ZnO Thin Films Deposition by Spray Pyrolysis: Influence of Precursor Solution Properties, *current Applied Physics* 12, no. 5.
- [69] L. Martínez Pérez, (2005), *Fabricación y Caracterización Óptica, Estructural y Eléctrica de Películas Delgadas Transparentes de Óxidos de Estaño, Circonio y Zinc*, Tesis Doctoral, IPN.
- [70] Castelo, (2008). Diseño y fabricación de dispositivos híbridos planares para micro-óptica mediante irradiación y ablación láser de sustratos de vidrio, Universidad Santiago de Compostela, Teslar instruments, Perfilometría mecánica.
- [71] Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6 edn, (John Wiley & Sons, Inc, USA.



- [72] B. C. Smith, (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2 edn (CRC Press, USA).
- [73] Pai, P. G., Chao, S. S., Takagi, Y., & Lucovsky, G. (1986). Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(3), 689-694.
- [74] E. Olsen, (1990). *Métodos ópticos de análisis*, Primer edición, Editorial Reverté.
- [75] S. A. Cabañas Tay, (2015). *Estudio de las propiedades eléctricas y electro-luminiscentes de nitruros de silicio ricos en silicio (SRN)*, tesis doctoral, CIDS.
- [76] J. A. Luna-López, M. Aceves-Mijares, and O. Malik, (2006). *Absorption Spectra of Silicon Rich Oxide Films with Different Annealing Time to be Used in Optical Sensor*, IBEROSENSOR, Montevideo.
- [77] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, (1996). *Phys. Status Solidi* 15, 627.
- [78] E. K. Schroder, (1998). *Semiconductor material and device characterization*, Second edition, Wiley-Interscience publication.
- [79] P. Y. Yu, and M. Cardona, (2010). *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties*, Fourth edition, Springer.
- [80] M. A. Moram, M. E. Vickers, (2009). X-ray diffraction of III-nitrides, *Rep. Prog. Phys.* 72, 036502.
- [81] M. de Graef, M. E. McHenry, (2007). *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*, Cambridge University press.
- [82] K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, Secon Edition, Jhon Wiley and Sons, Inc.
- [83] L. Martínez Pérez, (2005). *Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc*, tesis doctoral, IPN.
- [84] J. M. S. Barricarte, (2006). *Deposición De Capas Constituyentes De Estructuras Multicapa Con Funciones Controlables Eléctricamente*, Universidad de Zaragoza.
- [85] C. F. Chiu, (2014). *Adv. in Mater. Sci. and Eng*, 578168.
- [86] T. Hori, (1997). *Gate dielectrics and MOS ULSIs*, volume 34 de series Springer en electronics and photonics, pag. 45, Springer.
- [87] S. M. Sze and K. Ng. Kwok, (2007). *Physics of semiconductor devices*, pag. 227. John Wiley & Sons, third edition.
- [88] R. Perera, A. Ikeda, R. Hattori, and Y. Kuroki, (2003). *Microelectronic Engineering*, 65(4), 357–370.
- [89] N. H. Flores, J. E. Figueroa, (2007), *Física Moderna*, (p. 29), México: Pearson.
- [90] L. Berger, (1997). *Semiconductor materials*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.



- 
- [91] J. Fernández Ferichola, (2009). Caracterización de módulos fotovoltaicos con dispositivo portátil (Tesis de doctorado), Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Tecnología Electrónica, Getafe, España.
  - [92] M. García Burciaga de Cepeda, A. Cepeda Salinas, (1984). Dispositivos Electrónicos. Cuarta Edición, IPN.
  - [93] J. Sing, (2001). Semiconductor Device Basic Principles. John Wiley-Sons, Inc.
  - [94] D.K. Schroder, (1998). Semiconductor Material and Device Characterization. Second Edition, John Wiley-Sons, Inc.
  - [95] J. P. McKelvey, (1996). Solid State and Semiconductor Physics. HARPER-ROW, New York.
  - [96] Donald A. Neamen, (2012). Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles. Third Ed.

## CAPÍTULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL DE PELÍCULAS DE SiO<sub>x</sub>, ZnO, ZnO:F, FTO, ITO, TOI

En este capítulo se presenta a detalle el proceso experimental para la obtención de las películas de SiO<sub>x</sub>, ZnO y ZnO:F, FTO, ITO y TOI depositadas por las técnicas de HFCVD y SPU respectivamente.

#### 3.1 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE SiO<sub>x</sub> POR HFCVD

Las películas de SiO<sub>x</sub> fueron depositadas mediante la técnica HFCVD sobre sustratos de silicio tipo P/Boro (100) de 2 pulgadas de diámetro con espesor de 254-304 μm y resistividad de 1-5 ohm-cm. También se realizaron depósitos sobre sustratos de cuarzo de 2 cm de ancho y un largo de 10 cm. Para la obtención de los precursores se utilizaron 11 barras de cuarzo cilíndricas de 11 cm de longitud y 2.5 mm de diámetro.

Los parámetros considerados para el depósito de las películas SiO<sub>x</sub> por HFCVD se hallan especificados en la Tabla 3.1.1.

**Tabla 3.1.1.** Parámetros de depósito de las películas de SiO<sub>x</sub> por la técnica HFCVD.

Presión del sistema	Voltaje aplicado	Tiempo de depósito	Distancia filamento a fuente (DFF)	Distancia fuente a sustrato (DFS)	Flujo de hidrógeno (FH)
1 atm	74 V	3 minutos	6 milímetros	3, 4, 5 y 6 mm	10, 20, 30 sccm

Se obtuvieron 12 depósitos de películas de SiO<sub>x</sub> y 12 clones de las mismas, a estos clones se les aplicó un tratamiento térmico (TT) con el objetivo de observar el cambio en sus propiedades con respecto a las 12 películas que no se sometieron al TT. Este tratamiento térmico se realizó en ambiente de nitrógeno a 1000°C durante una hora. El etiquetado de las películas obtenidas se muestra en la Tabla 3.1.2.

**Tabla 3.1.2** Etiquetado de las muestras de SiO<sub>x</sub> depositadas por HFCVD.

Distancia fuente-sustrato	Sin tratamiento térmico (sin TT)			Con tratamiento térmico (TT)		
	F:10 sccm	F:20 sccm	F:30 sccm	F:10 sccm	F:20 sccm	F:30 sccm
3 mm	A3	B3	C3	A3'	B3'	C3'

4 mm	A4	B4	C4	A4'	B4'	C4'
5 mm	A5	B5	C5	A5'	B5'	C5'
6 mm	A6	B6	C6	A6'	B6'	C6'

### 3.2 DEPÓSITO DE ZNO Y ZNO:F POR SPU

Las películas de ZnO y ZnO:F fueron depositadas por spray pirolisis ultrasónico (SPU) sobre sustratos de vidrio Corning. La solución precursora se obtuvo de preparar acetato de zinc dihidratado ( $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ ) de pureza 0.98 con una concentración de 0.2M disuelta en 50 mm de metanol. Para el dopado de la solución precursora se utilizó ácido fluorhídrico en concentraciones de 0.018M, 0.036M Y 0.054M.

El sistema SPU utilizado se compone de un nebulizador Citizen CUN60 -120 V que otorga flujo mínimo, intermedio y máximo, una parrilla Thermo Cientific Cimarec con temperaturas hasta de 600°C y una campana de borosilicato de 15 cm de longitud y 10 cm de diámetro en la punta.

Los principales parámetros del sistema de SPU son el flujo, la distancia de la boquilla al sustrato, el gas portador, la temperatura del sustrato y el tiempo de depósito. En la Tabla 3.2.1 se muestran los valores de los parámetros usados para el depósito de las películas de ZnO y ZnO:F.

**Tabla 3.2.1.** Condiciones experimentales para el depósito de películas de ZnO y ZnO:F por SPU.

Concentración Flúor	T (°C) sustrato	Flujo ml/s	Tiempo (min)	Distancia boquilla a sustrato	Gas portador	Concentración Precursor	Solvente
HF: 0.018 M	450	0.5	6, 8, 10	3 mm	Aire	0.2 M	Metanol
HF: 0.036 M							
HF: 0.054 M							

A las películas de ZnO y ZnO:F, se le realizó un tratamiento térmico a la mitad de cada muestra por 2 horas a 200°C en ambiente de aire con el fin de analizar sus propiedades sin y con tratamiento térmico.

Se obtuvieron 12 películas de ZnO y ZnO:F de acuerdo a los parámetros mencionados en la Tabla 3.2.1. Las películas obtenidas fueron cortadas por la mitad y a cada mitad se les aplicó un tratamiento térmico (TT) durante 2 horas con una temperatura de 200°C en ambiente de aire con el objetivo de analizar sus propiedades sin y con TT. El etiquetado de las muestras de ZnO y ZnO:F se muestran en la Tabla 3.2.2.

**Tabla 3.2.2.** Etiquetado de las muestras de ZnO y ZnO:F depositadas por SPU.

Tiempo (minutos)	Sin tratamiento térmico				Con tratamiento térmico			
	Sin Flúor	Flúor 10 %	Flúor 20 %	Flúor 20 %	Sin Flúor	Flúor 10 %	Flúor 20 %	Flúor 30 %
4	Z4	A4	B4	C4	Z4'	A4'	B4'	C4'
6	Z6	A6	B6	C6	Z6'	A6'	B6'	C6'
8	Z8	A8	B8	C8	Z8'	A8'	B8'	C8'

### 3.3 DEPÓSITO DE FTO, ITO, TOI POR SPU

Las películas de FTO, ITO y TOI fueron depositadas por SPU sobre sustratos de vidrio Corning. La solución precursora para cada película fue la siguiente:

- **Óxido de estaño dopado con flúor FTO**

El estaño se obtuvo de preparar una solución con cloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4$ ) disuelto en etanol con una concentración de 0.2 M. El dopante se obtuvo del fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) disuelto en agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ ) con una concentración de 0.16M. Los parámetros de depósito del FTO se muestran en la Tabla 3.3.1.

- **Óxido de indio dopado con estaño ITO**

Para obtener el indio se preparó una solución con cloruro de indio ( $\text{InCl}_3$ ) disuelto en metanol con una concentración de 0.35 M. El dopante se obtuvo del cloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4$ ) disuelto en agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ ) como dopante con una concentración de 0.017M. Los parámetros de depósito se muestran en la Tabla 3.3.1.

- **Óxido de estaño dopado con indio TOI**

Para obtener el estaño se preparó una solución de cloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4$ ) disuelto en metanol con una concentración de 0.2 M y para obtener el indio se preparó una solución con cloruro de indio ( $\text{InCl}_3$ ) y como dopante con una concentración de 0.036 M. Los parámetros de depósito se muestran en la Tabla 3.3.1.

Se usaron diferentes tiempos de depósito, esto, con el objetivo de obtener diferentes espesores para su análisis. La distancia de la boquilla al sustrato difiere en cada material, esto se debe al tipo de solución precursora a usar en el depósito, ya que es diferente en cada tipo de película, como se

mencionó en el marco teórico. En la Tabla 3.3.1 se muestran los valores de los parámetros usados para el depósito de las películas de FTO, ITO y TOI por SPU.

**Tabla 3.3.1.** Parámetros de depósito de las películas de FTO, ITO y TOI por SPU.

PELÍCULA	T (°C) sustrato	Flujo ml/s	Tiempo (min)	Distancia boquilla a sustrato	Gas portador	Concentración Precursor (M)	Concentración dopante (M)	Solvente
FTO	450	0.5	10, 12, 14	1 mm	aire	0.2 (SnCl <sub>4</sub> )	0.016 (NH <sub>4</sub> H)	etanol
ITO	450	0.5	10, 12, 14	3 mm	aire	0.35 (InCl <sub>3</sub> )	0.017 (SnCl <sub>4</sub> )	metanol
TOI	450	0.5	10, 12, 14	2 mm	aire	0.36 (SnCl <sub>4</sub> )	0.036 (InCl <sub>3</sub> )	metanol

Se obtuvieron 9 películas de las cuales 3 son de FTO, 3 de ITO y 3 de TOI. En la Figura 3.3.1 se muestran las películas obtenidas y su etiquetado.



**Figura 3.3.1.** Películas obtenidas de FTO, ITO y TOI por SPU, el etiquetado es de acuerdo al tiempo de depósito (10, 12 y 14 minutos).

En la figura anterior se observa un color marrón en las películas de TOI esto se ha atribuido a granos de estaño no oxidados en la superficie del TOI debido a la ausencia de suficiente oxígeno durante el depósito [1, 2].



---

## REFERENCIAS

- [29] J. Fan and J. Goodenough, (1977). X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films, *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, p. 3524.
- [30] K. Sreenivas, T. Sudersena Rao, A. Mansingh and S. Chandra, (1985). Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films, *J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 2, p. 384.

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS PELÍCULAS SiO<sub>x</sub>, ZnO, ZnO:F, FTO, ITO y TOI**

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos a través de las diferentes técnicas de caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas de SiO<sub>x</sub>, ZnO, ZnO:F, FTO, ITO y TOI.

#### **4.1 EQUIPOS UTILIZADOS PARA LAS CARACTERIZACIONES**

##### **4.1.1 Equipo de medición del espesor**

Para determinar el espesor de las películas se usó un perfilómetro Dektak 150 de superficie, con una resolución de 0.1  $\mu\text{m}$ . Se consideraron 5 puntos por película para una medición más precisa. Este equipo pertenece al IFUAP de la BUAP.

##### **4.1.2 Equipo de medición FTIR**

Para las mediciones de FTIR se utilizó un espectrofotómetro Bruker modelo Vector 22 en un rango de 2000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , operado mediante OPUS NT V3. Este equipo se encuentra en el INAOE.

##### **4.1.3 Equipo de medición UV-vis**

La transmitancia se obtuvo mediante un espectrofotómetro UV-visible Thermo scientific evolution 600 en un rango de longitudes de onda de 200 a 1000 nm, una resolución de 0.5 nm. Este equipo se encuentra en el laboratorio de mediciones fotónicas del CIDS de la BUAP.

##### **4.1.4 Equipo de medición DRX**

Los difractogramas de la difracción de rayos X se obtuvieron mediante el difractómetro Bruker modelo D8 discover con tubo de rayos X de Cu (radiación CuK $\alpha$  1=1.54059 Å) operado a 40 kV y 40 mA, con goniómetro en configuración horizontal  $\theta - 2\theta$ , geometría de haz paralelo con espejo Göbel y detector de centelleo tipo puntual. La medición fue rasante de 20 a 80  $2\theta$ . Este equipo pertenece al CIDS de la BUAP.

#### 4.1.5 Equipo de medición de fotoluminiscencia

Para la fotoluminiscencia se usó un espectrofluorómetro FluroMax 3 Horiba Jobin Yvon, con una lámpara de excitación de xenón de 150 watts y una resolución de 0.3 nm, en un rango de 370 a 1000 nm con un detector de emisión de alta sensibilidad, un ángulo de 35°. La longitud de onda de excitación utilizada fue de 335 nm.

#### 4.1.6 Equipo de medición resistividad

Mediante el método de 4 puntas se midió la resistividad de las muestras, el equipo usado fue HMS 5000 del laboratorio de Mediciones Fotoeléctricas del CIDS-BUAP.

## 4.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL SiO $_x$

### 4.2.1 Perfiles de temperatura del SiO $_x$

En la Figura 4.2.1 se muestran los perfiles de temperatura del SiO $_x$ . A medida que corre el tiempo de depósito la temperatura del sustrato se va incrementando. Esto sucede por las propiedades físicas del reactor.

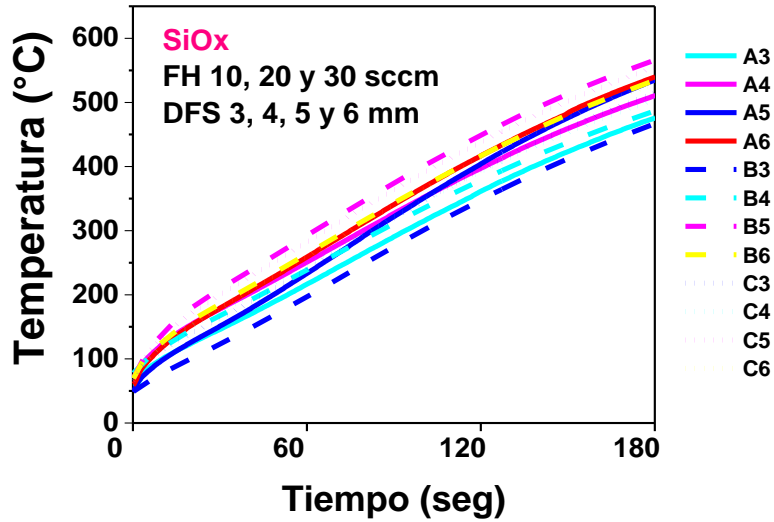


Figura 4.2.1. Perfiles de temperatura del depósito de SiOx.

#### 4.2.2 Espesores del SiOx

En la Figura 4.2.2 se muestran los espesores del SiOx sin TT y con TT, depositadas a distancias de la fuente al sustrato de 3, 4, 5 y 6 mm y con flujos de hidrógeno de 10, 20 y 30 sccm.

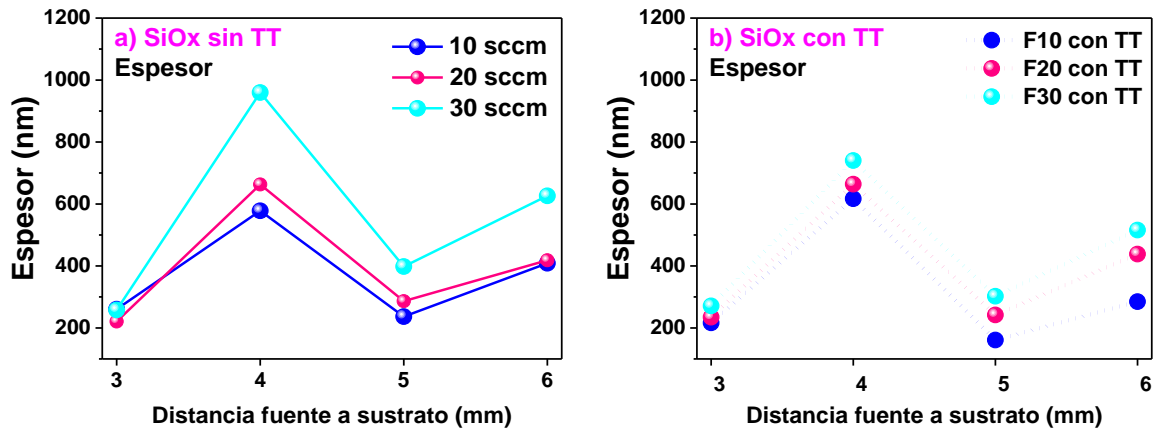


Figura 4.2.2. Comparación de espesores del SiOx a) sin TT y b) SiOx con TT. Diferentes flujos y DFS. Depositadas por HFCVD. 30

El rango de espesores va desde 161 nm a 960 nm, observándose las siguientes tendencias:

- Cuando aumenta el flujo de hidrógeno se incrementa el espesor esto es debido al incremento de especies reactivas (más hidrógeno) resultando mayor decapado de las fuentes (barras de cuarzo) y un aumento de precursores para el depósito en el sustrato.

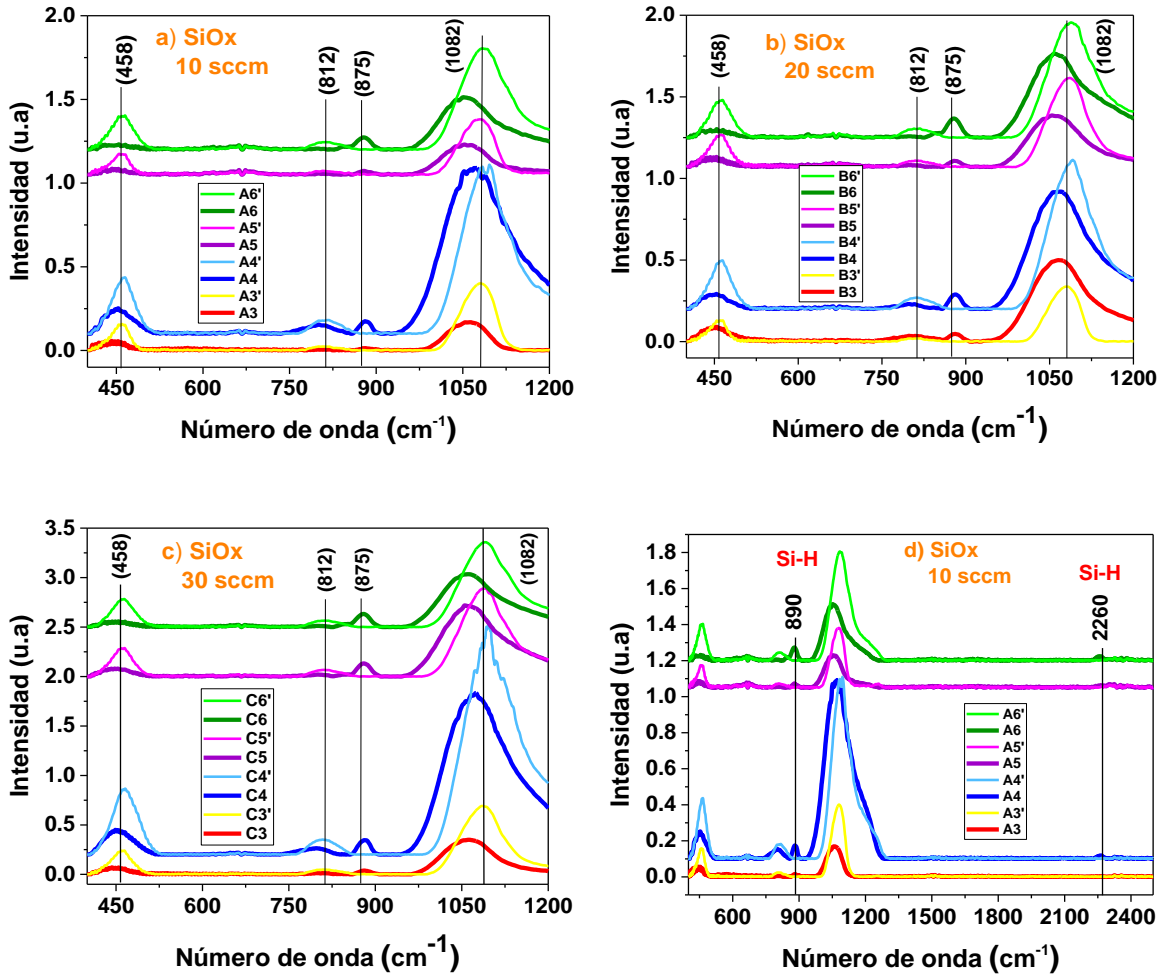
- Con el tratamiento térmico se esperaría que las películas disminuyeran su espesor ya que se ha reportado que el material sufre una reestructuración en su estructura molecular cuando es sometido a altas temperaturas. Esto sucede en 7 de las 12 películas sin TT, en el caso de los espesores que aumentan con el tratamiento térmico, podría explicarse como una formación adicional de óxido causada por la difusión residual de O<sub>2</sub>, así como de intersticios en el material, como se mencionó en el capítulo 2.
- En cuanto a la variación en la DFS no muestra tendencia alguna, sin embargo, se observa que las películas con DFS de 4 mm tienen el mayor espesor. Esto se debe al estado de las 11 barras de cuarzo que a medida que son decapadas pierden dureza, por lo que el proceso de decapado se facilita aumentando los precursores depositados en los sustratos. La Tabla 4.2.1 muestra los espesores obtenidos del SiO<sub>x</sub>.

**TABLA 4.2.1.** Espesores de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas por HFCVD sin y con tratamiento térmico

Distancia fuente a sustrato (mm)	FLUJO 10 (sccm)		FLUJO 20 (sccm)		FLUJO 30 (sccm)	
	SIN TT	CON TT	SIN TT	CON TT	SIN TT	CON TT
3	261	216	221	235	258	271
4	578	617	663	664	960	740
5	237	161	286	242	398	302
6	409	285	418	438	626	515

### 4.2.3 Espectros FTIR del SiO<sub>x</sub>

En los espectros de FTIR se identificaron los picos característicos del SiO<sub>2</sub> (balanceo en 458 cm<sup>-1</sup>, doblamiento en 812 cm<sup>-1</sup> y estiramiento en 1082 cm<sup>-1</sup>) con corrimientos a mayores o menores números de onda indicando con ello la formación de las películas de SiO<sub>x</sub>. Estos resultados se muestran en la Figura 4.2.3 clasificados por flujo de hidrógeno y superponiendo los resultados de las películas sin y con TT para observar la posición de los picos de balanceo, doblamiento y estiramiento del SiO<sub>x</sub> sin TT y comparar esta posición cuando las películas tienen TT.



**Figura 4.2.3.** Modos vibracionales del SiOx sin y con TT, para diferentes niveles de flujo de hidrógeno de 10, 20, 30 sccm y distancia fuente a sustrato de 3, 4, 5 y 6 mm.

Analizando los espectros de FTIR de las películas de SiOx se observaron cambios en la posición de los picos de los modos vibracionales de balanceo, doblamiento y estiramiento como se describe a continuación.

### 1. Balanceo del SiO<sub>2</sub> (458 cm<sup>-1</sup>).

**SiOx sin TT:** se observa un corrimiento de este pico hacia menores números de onda, lo que indica un ligero aumento de silicio en algunos enlaces Si-O. La intensidad aumenta en las películas de mayor espesor indicando un aumento en la densidad de enlaces moleculares como ya se ha mencionado. **SiOx con TT:** se observa un corrimiento a mayores números de onda, en este caso tenemos una condición de formación de más enlaces de Si-O y esto hace que tienda

más a la estequiometría del SiO<sub>2</sub>. Estas películas tienen mayor intensidad en los picos Si-O-Si comparadas con las películas que no tienen tratamiento térmico.

2. Doblamiento del SiO<sub>2</sub> (812 cm<sup>-1</sup>). Se observa el mismo comportamiento que en balanceo.
3. Estiramiento del SiO<sub>2</sub> (1082 cm<sup>-1</sup>). Se observa el mismo comportamiento que en balanceo y doblamiento.

En la Figura 4.2.3 d) se observan otros picos de absorción los cuales son atribuidos al enlace doblamiento Si-H a 890 cm<sup>-1</sup> y estiramiento Si-H a 2260 cm<sup>-1</sup> están presentes en las películas sin TT debido a la incorporación de hidrógeno en el proceso experimental. Sin embargo, después de aplicar el TT a las películas, ambos picos desaparecen; esto se debe a la desorción de hidrógeno al ser sometido a altas temperaturas las películas.

En la Tabla 4.2.2 se muestran los modos vibracionales del SiO<sub>x</sub>. En esta Tabla se puede apreciar claramente el corrimiento de los modos vibracionales del SiO<sub>x</sub> con respecto del SiO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.2.2.** Modos vibracionales del SiO<sub>x</sub> obtenidos mediante FTIR.

DFS (mm)		Balanceo Si-O-Si		Doblamiento Si-O-Si		Estiramiento Si-O-Si		Doblamiento Si-H		Estiramiento Si-H	
		SiO <sub>2</sub> (458 cm <sup>-1</sup> )		SiO <sub>2</sub> (812 cm <sup>-1</sup> )		SiO <sub>2</sub> (1082 cm <sup>-1</sup> )					
		SiO <sub>x</sub> sin TT	SiO <sub>x</sub> con TT	SiO <sub>x</sub> sin TT	SiO <sub>x</sub> con TT	SiO <sub>x</sub> sin TT	SiO <sub>x</sub> con TT	SiO <sub>x</sub> sin TT	SiO <sub>x</sub> con TT	SiO <sub>x</sub> sin TT	SiO <sub>x</sub> con TT
10 sccm	3	445	460	802	809	1061	1081	877	--	--	--
	4	447	462	800	809	1068	1083	878	--	2260	--
	5	447	460	802	810	1055	1080	877	--	2300	--
	6	445	460	800	810	1052	1084	877	--	2256	--
20 sccm	3	452	460	801	805	1063	1082	879	--	--	--
	4	448	463	804	811	1061	1084	880	--	2258	--
	5	442	460	802	813	1058	1083	880	--	2255	--
	6	450	460	800	810	1056	1084	879	--	2256	--
30 sccm	3	444	453	806	806	1068	1083	880	--	--	--
	4	450	463	795	808	1060	1086	880	--	2260	--
	5	447	462	799	812	1058	1085	876	--	2256	--
	6	448	460	804	812	1055	1087	876	--	2257	--

Se ha reportado que al aplicar un TT al SiO<sub>x</sub> existe una separación de fase transformando la estructura del material en una matriz de SiO<sub>2</sub> con aglomeraciones o nanocristales de silicio en su estructura [20].

## 4.2.4 Espectroscopía Uv-Vis SiOx

### 4.2.4.1 Transmitancia del SiOx

La transmitancia de las películas es aproximadamente del 65% en la mayoría de las películas como se observa en la Figura 4.2.4.

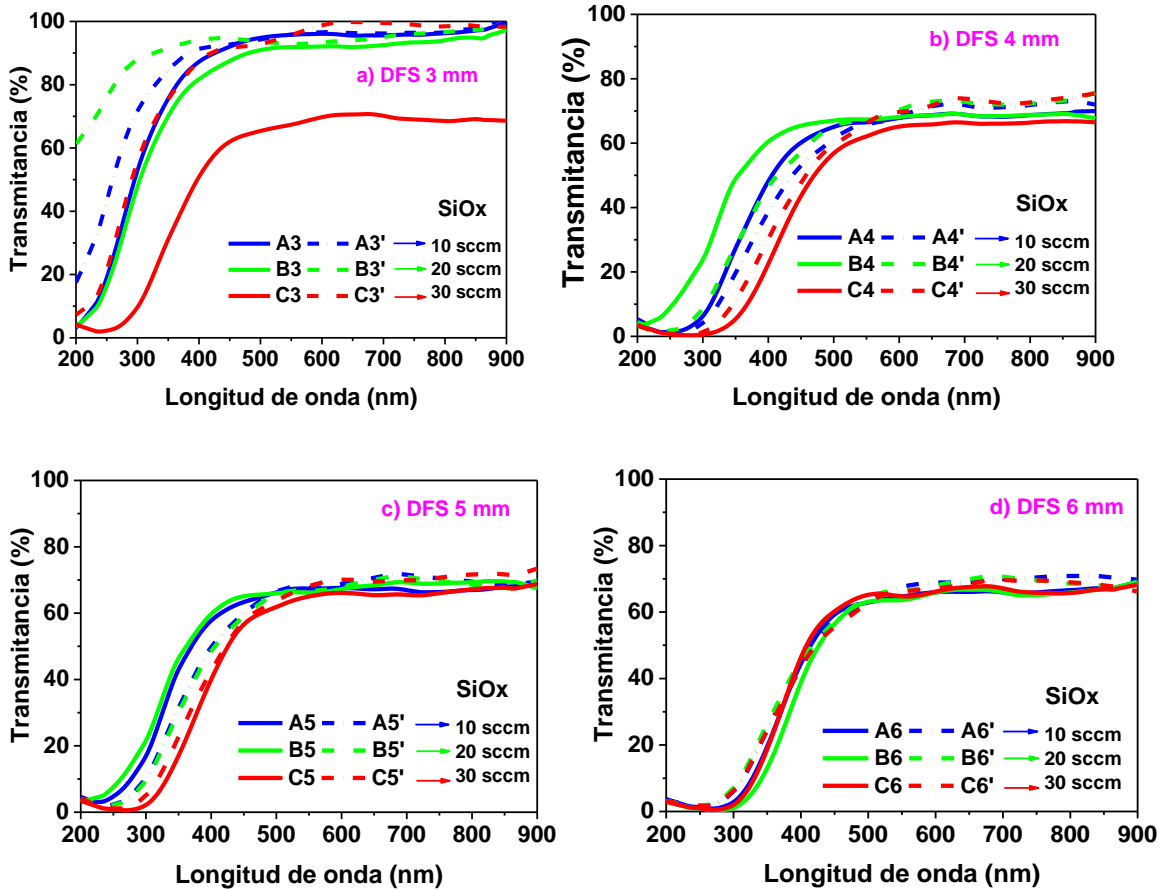


Figura 4.2.4. Transmitancia de las películas SiOx sin y con TT y flujos de hidrógeno de 10, 20 y 30 sccm por HFCVD.

Al analizar los espectros de transmitancia se observan lo siguiente

- En la DFS de 3 mm,** la transmitancia de estas películas es del 90 %, en el rango de 350 a 900 nm (excepto C3 que es del 65%). La región de absorción va de los 200 a 350 nm aproximadamente. Las películas con TT presentan un corrimiento en su borde de absorción hacia menores longitudes de onda. Se observa que al incrementar el flujo de hidrógeno la transmitancia disminuye.

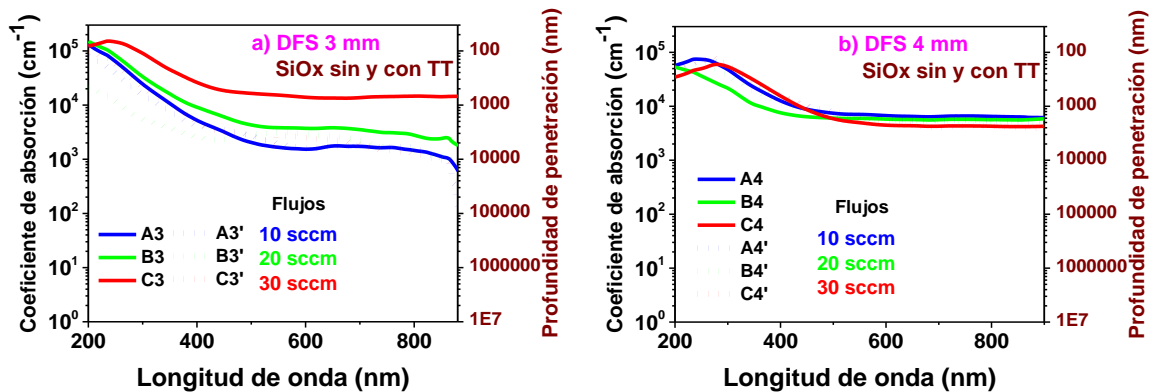
- b. **En la DFS de 4 mm**, la transmitancia de estas películas es del 65% en el rango de 400 a 900 nm. La región de absorción va de los 200 a 430 nm aproximadamente. Se observa que al incrementar el flujo de hidrógeno la transmitancia disminuye.
- c. **En la DFS de 5 mm**, la transmitancia de estas películas es del 65% en el rango de 380 a 900 nm. La región de absorción va de los 200 a 380 nm aproximadamente. Se observa que al incrementar el flujo de hidrógeno la transmitancia disminuye.
- d. **En la DFS de 6 mm**, la transmitancia de estas películas es del 65% en el rango de 390 a 900 nm. La región de absorción va de los 200 a 400 nm aproximadamente.

Por lo anterior podemos decir que tanto la transmitancia como el corrimiento hacia menores longitudes de onda del borde de absorción dependen fuertemente del espesor de las películas. El flujo de hidrógeno como se ha mencionado produce un mayor depósito en el sustrato por lo tanto el espesor aumenta disminuyendo la transmitancia del SiOx.

Para el análisis de las mediciones de transmitancia se determinó el coeficiente de absorción, la profundidad de penetración y la energía de la banda prohibida.

#### 4.2.4.2 Coeficiente de absorción y profundidad de penetración del SiOx

El cálculo del coeficiente de absorción y profundidad de penetración del SiOx se muestra en la Figura 4.2.5.



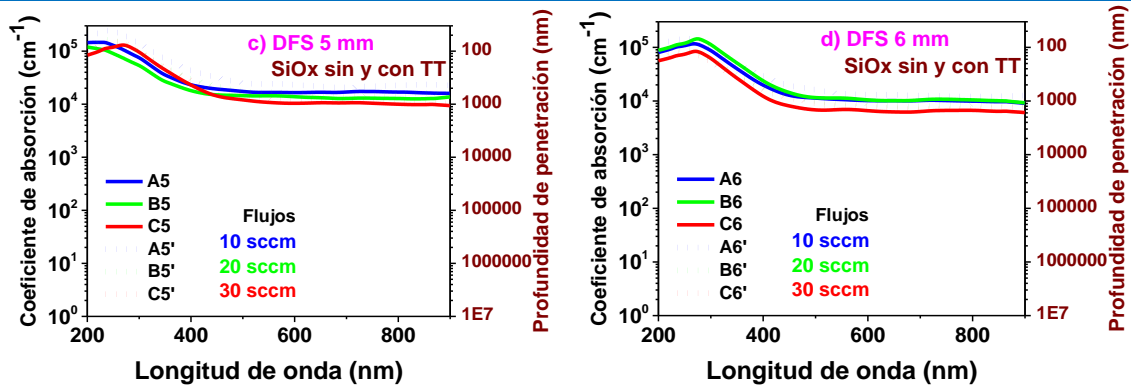


Figura 4.2.5. Coeficiente de absorción y profundidad de penetración de las películas de SiOx por HFCVD.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las mediciones de transmitancia, se puede observar el mismo orden establecido en los bordes de absorción, como era de esperarse. Las películas con menores espesores que presentaron corrimientos en sus bordes de absorción hacia mayores energías tienen un menor rango energético de alta absorción, mientras que las películas con mayor espesor tienen un mayor rango energético de alta absorción.

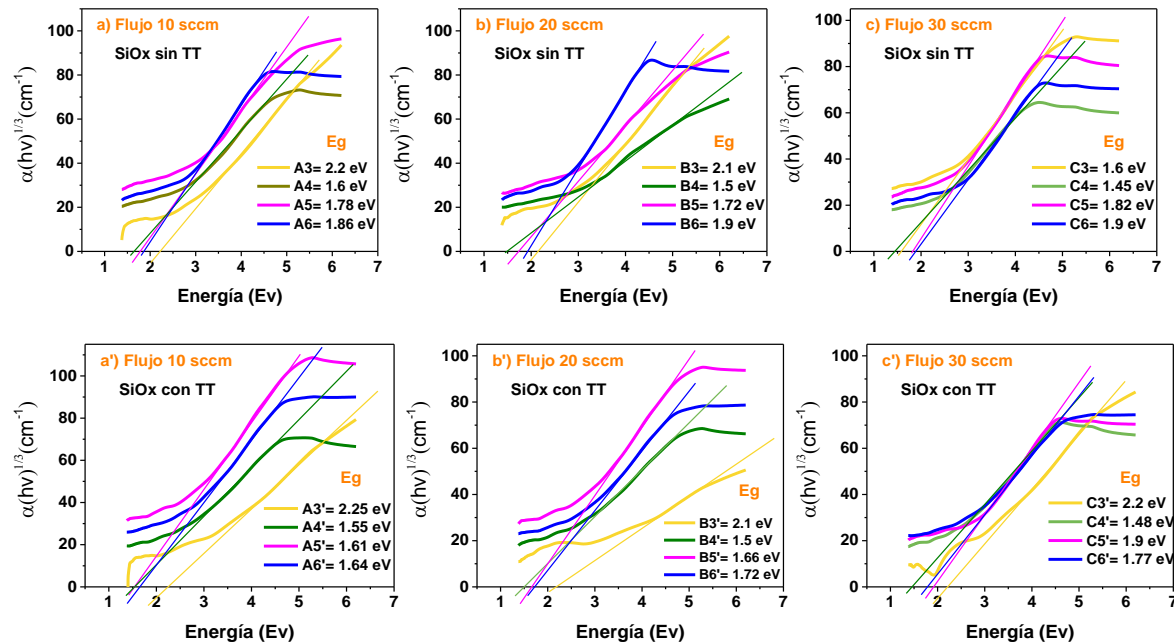
En la Figura 4.2.5 a) podemos observar que para el rango de longitud de onda de 350 nm a 900 nm la penetración de la luz se encuentra entre 1000 nm, conforme disminuye la longitud de onda de la luz esta profundidad de penetración disminuye hasta 100 nm. En la Figura 4.2.5 b), el rango de energía de alta absorción se mantiene prácticamente constante con igual profundidad de penetración de 1000 nm. Para las curvas de las Figuras c) y d) la penetración de la luz en el rango de baja absorción se mantiene prácticamente en el orden de los 1000 nm. Este parámetro es importante cuando se buscan aplicaciones donde se pretende aprovechar la radiación o luz incidente en una estructura o un dispositivo fotónico.

Es bien sabido que la estructura de la densidad de estados de los materiales amorfos es más compleja que la de los materiales cristalinos, si bien en los materiales cristalinos los estados extendidos en las bandas de valencia y de conducción existen con sus correspondientes transiciones banda a banda, en los materiales amorfos aparecen estados localizados dentro de la banda prohibida. Como resultado, aparecen nuevas transiciones electrónicas posibles: la primera se efectúa desde estados localizados ocupados hacia estados en las bandas de valencia o de conducción, la segunda es desde estados ocupados en la banda de valencia y conducción hacia estados localizados, por último, es posible que haya transiciones entre los estados localizados [1].

El coeficiente de absorción se divide en tres regiones en las que domina algún tipo de transición. La primera región corresponde a la región de Tauc que es atribuida a la transición electrónica óptica entre la banda de valencia y la banda de conducción, la segunda región se conoce como la región de Urbach esta región se puede describir en términos de una transición entre un estado de cola de banda y una banda extendida, por último, en la región tres puede ser atribuida a transiciones ópticas involucrando defectos estructurales es decir se dan las transiciones entre estados localizados [2].

#### 4.2.4.3 Energía del band gap del SiOx

Los valores del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) nos permitieron calcular la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) utilizando la gráfica de Tauc [77]. El cálculo se realizó para  $n = 3$  que indica una transición indirecta prohibida reportada para el SiOx [75]. La Figura 4.2.6 muestra el cálculo de  $E_g$  de las películas.



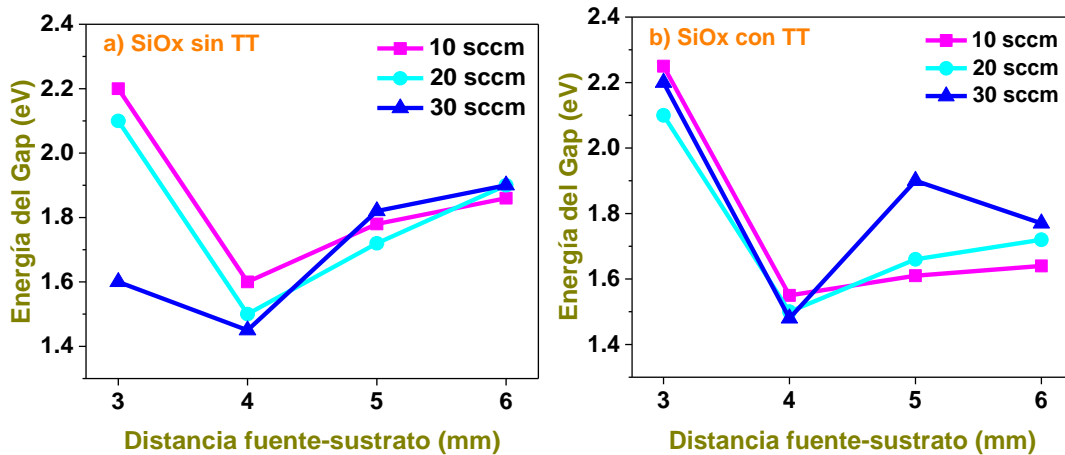
**Figura 4.2.6.** Determinación de  $E_g$  del SiOx con respecto a los flujos de hidrógeno sin y con TT y DFS de 3, 4, 5 y 6 mm.

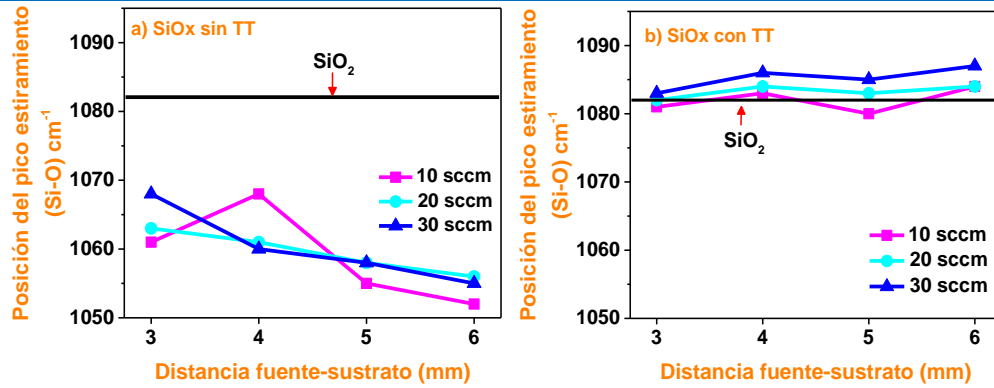
Los resultados de  $E_g$  de las películas de SiOx junto con su espesor se muestran en las Tablas 4.2.3. El intervalo del band gap del SiOx sin TT va de 1.45 a 2.2 eV. Por otro lado, las películas de SiOx con TT tienen un band gap que va de 1.48 a 2.25 eV. Se observa que el band gap es mayor con espesores menores y el band gap se incrementa cuando se decreta la dfs de las películas.

**Tabla 4.2.3.** Eg y espesores para flujos de 10, 20 y 30 sccm de películas de SiOx sin y con TT.

dfs		Gap (eV) SiOx sin TT	Espesor SiOx (nm)	Gap (eV) SiOx con TT		Espesor SiOx (nm)
<b>Flujo 10</b>						
<b>A</b>	3 mm	2.2	261	<b>A'</b>	2.25	216
	4 mm	1.6	578		1.55	617
	5 mm	1.78	237		1.61	161
	6 mm	1.86	409		1.64	285
<b>Flujo 20</b>						
<b>B</b>	3 mm	2.1	221	<b>B'</b>	2.1	235
	4 mm	1.5	663		1.5	664
	5 mm	1.72	286		1.66	242
	6 mm	1.9	418		1.72	438
<b>Flujo 30</b>						
<b>C</b>	3 mm	1.6	258	<b>C'</b>	2.2	271
	4 mm	1.45	960		1.48	740
	5 mm	1.82	398		1.9	302
	6 mm	1.9	626		1.77	515

A partir de los resultados de Eg de las películas de SiOx antes y después del tratamiento térmico, el mayor valor de Eg corresponde a la dfs de 3. Este efecto está de acuerdo con los resultados observados en el análisis de FTIR, donde se encuentra que la estructura de los depósitos realizados a la distancia más pequeña entre fuente y sustrato tiende a alejarse a la del SiO<sub>2</sub>, no obstante, las películas con DFS de 4 mm tienen un espesor mayor que el resto de las películas lo que implica un menor band gap por lo que tiene menor exceso de silicio acercándose a la del SiO<sub>2</sub>. En las películas de SiOx con TT el valor de Eg se decrementa, este comportamiento implica que el exceso de silicio disminuye con la temperatura, este análisis se observa en la Figura 4.2.7.

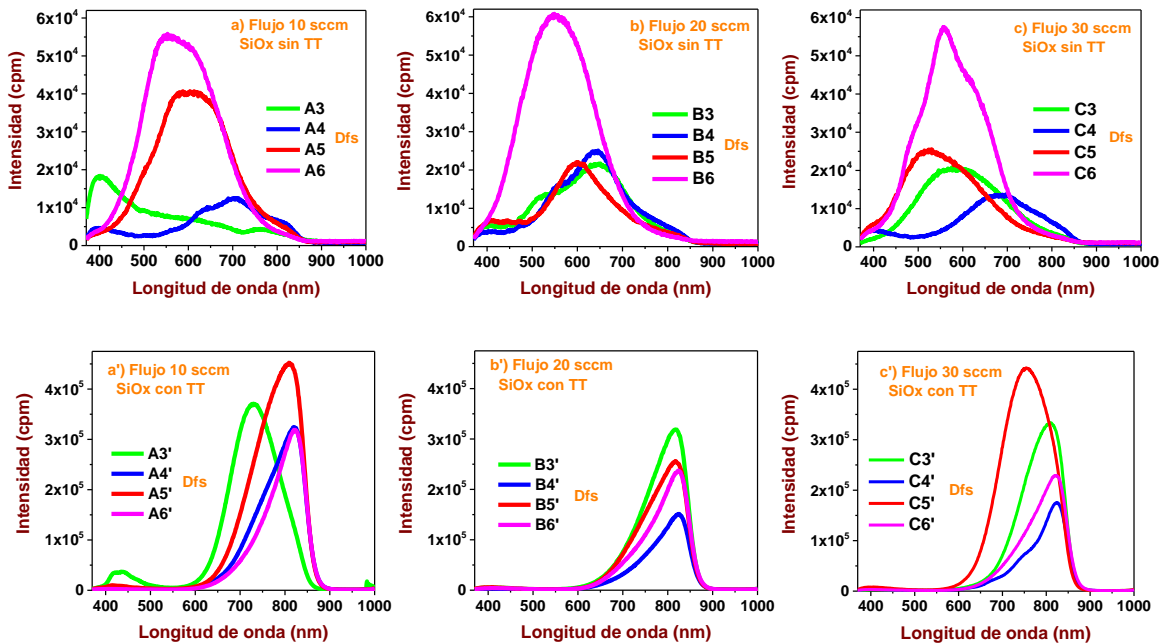




**Figura 4.2.7.** Diagramas comparativos de  $E_g$  versus dfs y posición del pico de estiramiento (Si-O) versus dfs de las películas SiOx sin y con TT.

### 4.2.5 Fotoluminiscencia del SiOx

La fotoluminiscencia de las películas presenta dos picos luminiscentes; uno en el visible en las películas SiOx sin TT, y otro en la región infrarroja perteneciente a las películas de SiOx con TT, como se muestra en la Figura 4.2.8.



**Figura 4.2.8.** Fotoluminiscencia de las películas de SiOx sin y con TT. Flujos de 10, 20 y 30 sccm. Distancia fuente a sustrato de 3, 4, 5 y 6 mm.

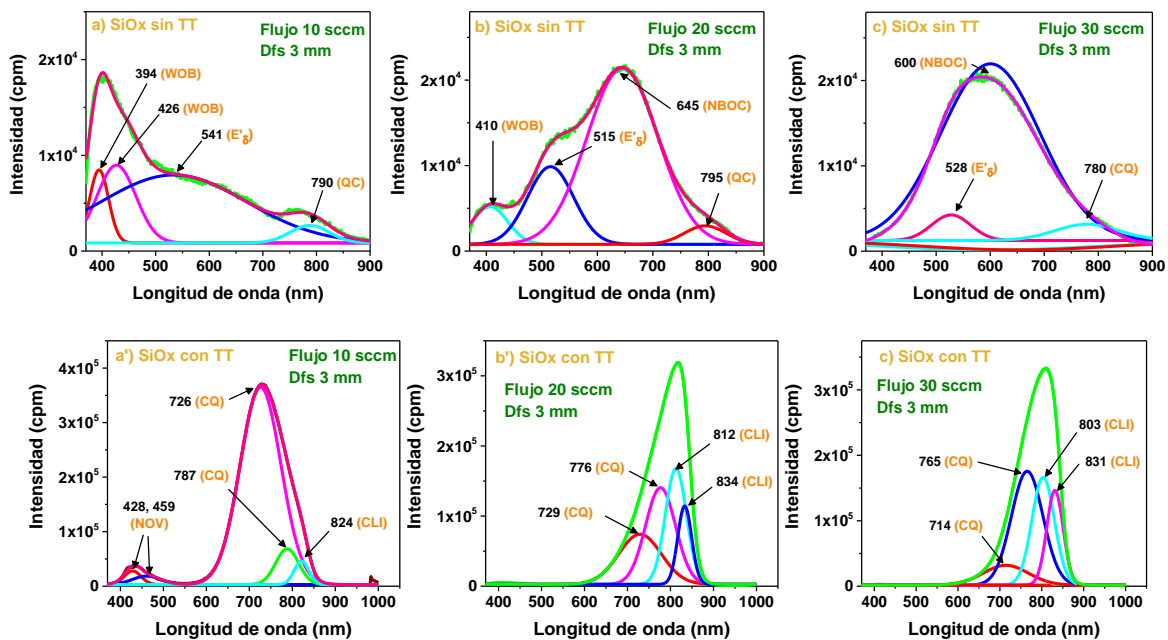
En la Figura 4.2.8 se observa que

- a) **SiOx sin TT:** presenta una banda ancha de 400 a 800 nm. La intensidad es mayor cuando se incrementa la distancia fuente-sustrato
- b) **SiOx con TT:** presenta una banda de absorción de 600 a 900 nm y su intensidad aumenta considerablemente con respecto de las películas sin TT.

Ha sido reportada que la emisión de luz visible e infrarroja es debido a 2 efectos:

1. **confinamiento cuántico** que podría deberse al efecto de recombinación radiativa banda a banda de pares electrón-hueco confinado dentro de los nanocristales de Si [79].
2. **defectos en la matriz del SiO<sub>2</sub>** relacionada con vacancias de oxígeno o defectos en la interfaz SiO<sub>2</sub>/Si-nc. Este proceso de emisión está relacionado con defectos producidos durante el depósito de las películas tales como: enlaces de oxígeno débiles (WOB), vacancia de oxígeno neutral (NOV), centro hueco de oxígeno no enlazado (NBOHC), vacancias de oxígeno cargadas positivamente (E' center) [3-5].

Con el objetivo de encontrar todas las posibles contribuciones a la emisión de fotoluminiscencia presentada en estas películas se realizó la deconvolución de cada espectro. La Figura 4.2.9. muestra un representativo de las deconvoluciones realizadas a las películas por flujo de hidrógeno de 10, 20 y 30 sccm.



**Figura 4.2.9.** Deconvolución de la fotoluminiscencia a películas de SiOx sin y con TT. Con distancia fuente sustrato de 3 mm y flujos de 10, 20 y 30 sccm.

La deconvolución mostró que la intensidad de los picos está relacionada con los siguientes tipos de defectos: enlace débil de oxígeno (WOB: 415 nm), vacancias de oxígeno cargadas positivamente ( $E'_{\delta}$ : 520 nm), centro hueco de oxígeno no enlazado (NBOHC:630 nm), confinamiento cuántico (QC:760 nm) y centros luminiscentes localizados en la interface de los nanocristales de Si y SiO<sub>2</sub> (CLI:845nm) [3-5, 79]. La Tabla 4.2.4 muestra los resultados de deconvolución del SiOx sin y con TT.

**Tabla 4.2.4.** Posición de los picos de la fotoluminiscencia del SiOx sin y con TT asociados a diferentes defectos.

DFS		WOB 415 nm	$E'_{\delta}$ 520 nm	NBOC 630 nm	CQ 760 nm	CLI 845 nm	
<b>SiOx sin TT</b>							
<b>Flujo 10</b>	<b>sccm</b>	3 mm	394, 426	541	--	790	
		4 mm	403	515	696	734	--
		5 mm		578	--		--
		6 mm		524	600		--
<b>Flujo 20</b>	<b>sccm</b>	3 mm		515	645	787	--
		4 mm		517, 550	640	--	--
		5 mm		598	622	--	--
		6 mm		515	602, 653	734	--
<b>Flujo 30</b>	<b>sccm</b>	3 mm		527	600	794	--
		4 mm		525	681	753	801
		5 mm		542, 562	687	--	--
		6 mm		514, 532	624	--	--
<b>SiOx con TT</b>							
<b>Flujo 10</b>	<b>sccm</b>	3 mm	428		--	726, 787	821
		4 mm	--		--	723, 771	813, 833
		5 mm	428			766	825, 862
		6 mm	--		--	736	819, 835
<b>Flujo 20</b>	<b>sccm</b>	3 mm			--	729, 776	834
		4 mm			--	752	813, 852
		5 mm			--	729, 780	816, 834
		6 mm			669	735, 788	824
<b>Flujo 30</b>	<b>sccm</b>	3 mm			--	714, 765	803, 844
		4 mm			--	701, 775	828, 869
		5 mm			--	714, 750	800, 825
		6 mm			--	736, 783	818, 835

En la Tabla 4.2.4 se puede observar que, para el caso de las películas sin tratamiento térmico, todas presentan el pico relacionado a vacancias de oxígeno cargadas positivamente ( $E'_{\delta}$ ), la mayoría presentan los picos relacionados a centros de huecos de oxígeno no enlazado (NBOC) y

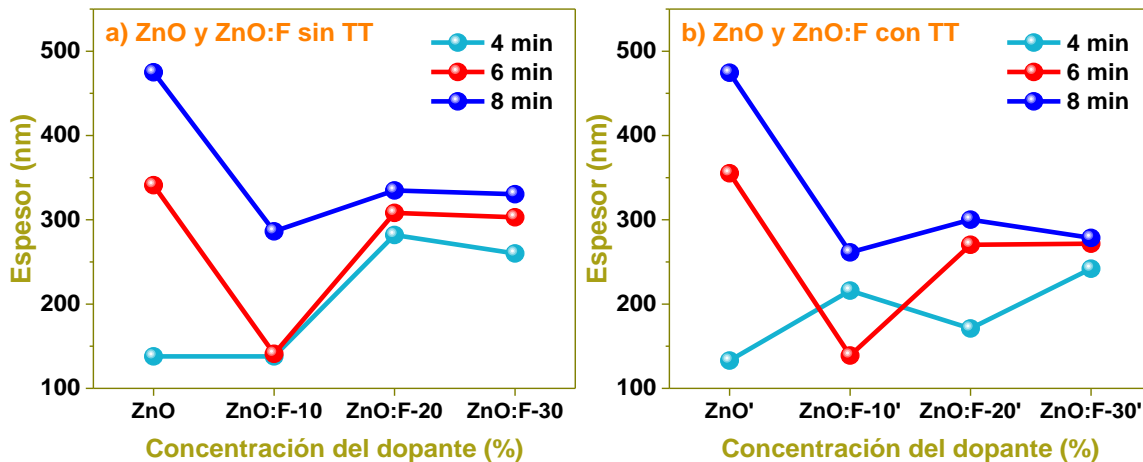
confinamiento cuántico (CQ), este último de muy baja intensidad. En las películas de SiOx con tratamiento térmico todas presentan el pico de confinamiento cuántico (CQ) y el pico de centros luminiscentes localizados en la interface de nc-Si/SiO<sub>2</sub> (CLI).

Con estas observaciones, podemos concluir que las películas de SiOx sin TT deben su emisión en general a efectos relacionados con el oxígeno, mientras que las películas de SiOx con TT deben su emisión a los nanocristales de silicio y defectos presentes en el material.

### 4.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL ZnO y ZnO:F

#### 4.3.1 Espesores del ZnO y ZnO:F

Los espesores del ZnO sin dopar y con 3 diferentes concentraciones de dopaje de 0.018 M, 0.036 M y 0.054 M de flúor (ZnO:F) se muestran en la Figura 4.3.1.



**Figura 4.3.1.** Espesores de las películas de ZnO y ZnO:F depositadas por SPU con tiempos de 4, 6 y 8 minutos y dopados de 10, 20 y 30% de flúor.

El rango de espesores va desde 133 nm a 475 nm. Se observa que cuando el ZnO está sin dopar su espesor se incrementa sustancialmente con el aumento del tiempo de depósito. Cuando el ZnO está dopado su espesor disminuye considerablemente y se va incrementando ligeramente con el tiempo de depósito. La Tabla 4.3.1 muestra los espesores obtenidos del ZnO y ZnO:F.

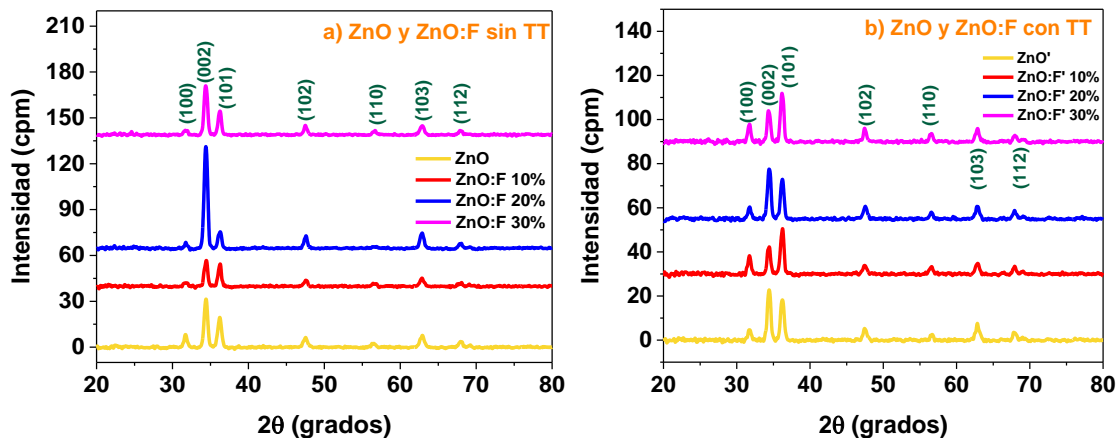
**Tabla 4.3.1.** Espesores de las películas de ZnO y ZnO:F sin y con TT depositadas por SPU.

Tiempo de depósito (min)	ZnO sin dopar		ZnO:F al 10%		ZnO:F al 20%		ZnO:F al 30%	
	sin TT	con TT	sin TT	con TT	sin TT	con TT	sin TT	con TT
4	138	<b>133</b>	138	<b>216</b>	282	<b>171</b>	260	<b>242</b>
6	341	<b>355</b>	141	<b>139</b>	308	<b>270</b>	302	<b>272</b>
8	475	<b>474</b>	286	<b>261</b>	335	<b>300</b>	330	<b>278</b>

Con el tratamiento térmico las películas disminuyeron su espesor esto se atribuye a la reestructuración del material causando que el flúor este siendo incorporado en los intersticios del material [6]. Además, cuando el ZnO es dopado, la solución precursora cambia. Por tanto, la concentración molar de flúor adicionado que se emplea modifica la cinética de la reacción, observándose un cambio en los espesores. Por otro lado, al dopar la solución se forma hidróxido de zinc que impide una buena disolución, disminuyendo ligeramente la formación de complejos de acetato de zinc, esto ocurre con tiempos mayores a 4 minutos [6].

#### 4.3.2 Difracción de Rayos X del ZnO y ZnO:F

En la Figura 4.3.2 se muestran los resultados de la DRX de las películas. Los difractogramas están de acuerdo con el PDF 01-079-0206 (obtenidos con el software High Score Plus y de la base de datos cristalográfica PDF-4+ de la ICCD para el análisis de fases cristalinas). Las películas concuerdan con la estructura hexagonal tipo wurtzita.

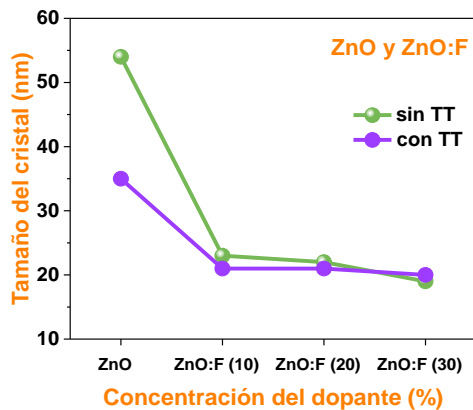


**Figura 4.3.2.** Patrones de DRX de las películas de ZnO y ZnO:F a diferentes concentraciones de flúor, depositadas por SPU.

Se observa que las películas muestran la triada de picos característicos del ZnO, el pico preferencial está en el plano (002) observado en  $2\theta \sim 34.2^\circ$  este valor es muy cercano al estándar del ZnO ( $34.45^\circ$ ). Esto indica que los cristales crecieron orientados preferentemente sobre el eje c de manera perpendicular a la superficie del sustrato. Esta orientación indica que el plano tiene la energía libre superficial más baja [3]. Se observa que, al aplicar el tratamiento térmico, este disminuye la cristalinidad de las películas y para el caso del dopaje de 10% y 30% cambian el pico preferencial al plano (101). Se ha reportado que la disminución de la cristalinidad de estas películas, es debido a que el TT se realizó en ambiente de aire, esto produjo vacancias de oxígeno a la estructura que disminuyeron la cristalinidad de las películas [38].

#### 4.3.2.1 Tamaño del cristal del ZnO y ZnO:F

El tamaño de cristal fue calculado por la ecuación de Scherrer (Ec. 2.6.6) [81]. En la figura 4.3.3 y la Tabla 4.3.2 se muestran los resultados obtenidos.



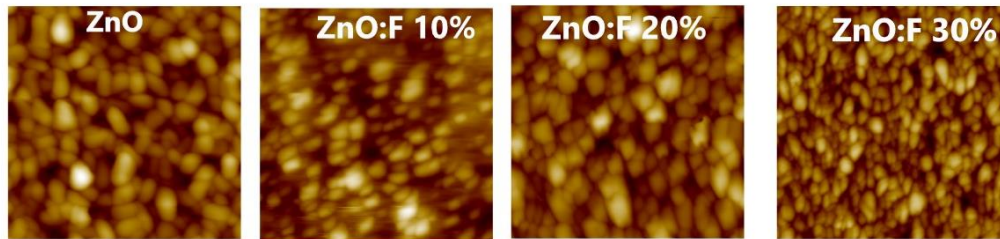
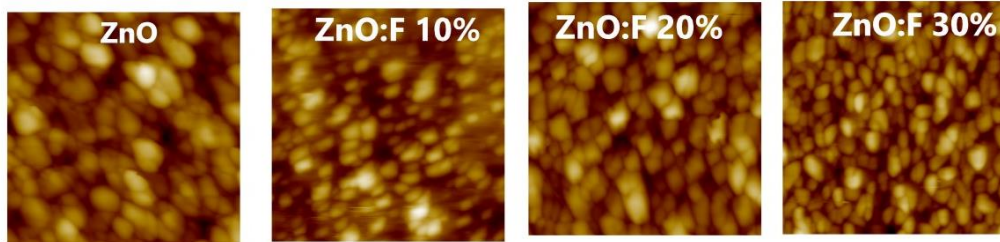
**Tabla 4.3.2.** Tamaño del cristal de las películas de ZnO y ZnO:F obtenidas por SPU con tiempo de depósito de 8 minutos.

Películas	ZnO	ZnO:F al 10%	ZnO:F al 20%	ZnO:F al 20%
Sin TT	54	23	22	19
Con TT	35	21	21	20

**Figura 4.3.3.** Tamaño del cristal del ZnO y ZnO:F.

#### 4.3.3 AFM del ZnO y ZnO:F

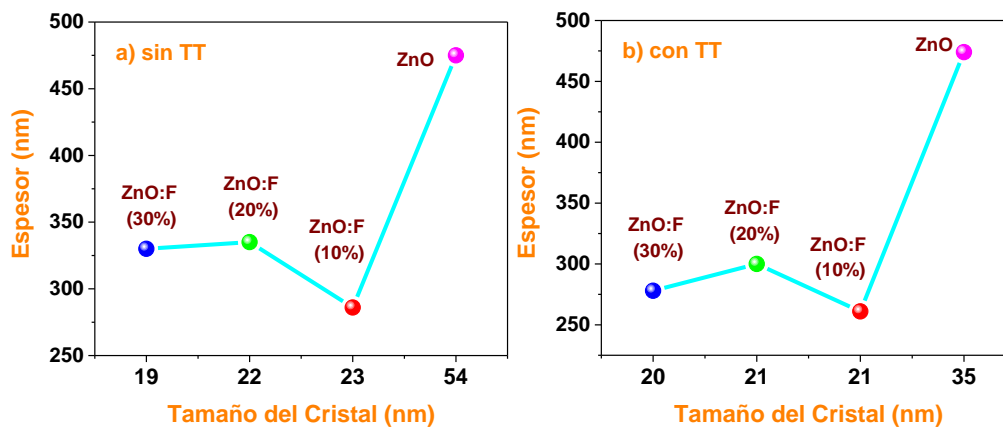
Se corrobora este tamaño con la medición de microscopía de fuerza atómica (AFM). A medida que aumenta el dopado disminuye el tamaño del grano. Estos resultados se observan en la Figura 4.3.4.

**Películas de ZnO y ZnO:F sin tratamiento térmico**

**Películas de ZnO y ZnO:F con tratamiento térmico**


**Figura 4.3.4.** Microscopía de fuerza atómica de las películas de ZnO y ZnO:F. Las películas fueron crecidas con un tiempo de depósito de 8 minutos por SPU. Las imágenes se obtuvieron de  $50 \times 50 \mu m^2$

En la figura anterior se observa que la morfología presenta diferentes tamaños de grano. Se ha reportado que a porcentajes de dopado mayores a 2% el tamaño de grano de las películas disminuye debido a la formación de estrés compresivo en la red del ZnO provocando la posible disminución de la transmitancia [7].

El tamaño del cristal va acorde al espesor obtenido en las películas y al porcentaje de dopado, tal como se muestra en la Figura 4.3.5.



**Figura 4.3.5.** Comparativo del tamaño de cristal con el espesor del ZnO y ZnO:F por SPU.

### 4.3.4 Espectroscopía Uv-Vis del ZnO y ZnO:F

El valor promedio de la transmitancia oscila entre 85 y 95%. Se observa el borde de absorción está en aproximadamente 390 a 430 nm. La influencia del dopado cambia el borde de absorción hacia mayores longitudes de onda. El tratamiento térmico aumenta la transmitancia hasta en 5% y el borde de absorción se recorre a mayores energías. Este efecto se debe a la desaparición de posibles impurezas en las muestras. La Figura 4.3.6 muestra los resultados de la transmitancia de las películas ZnO y ZnO:F.

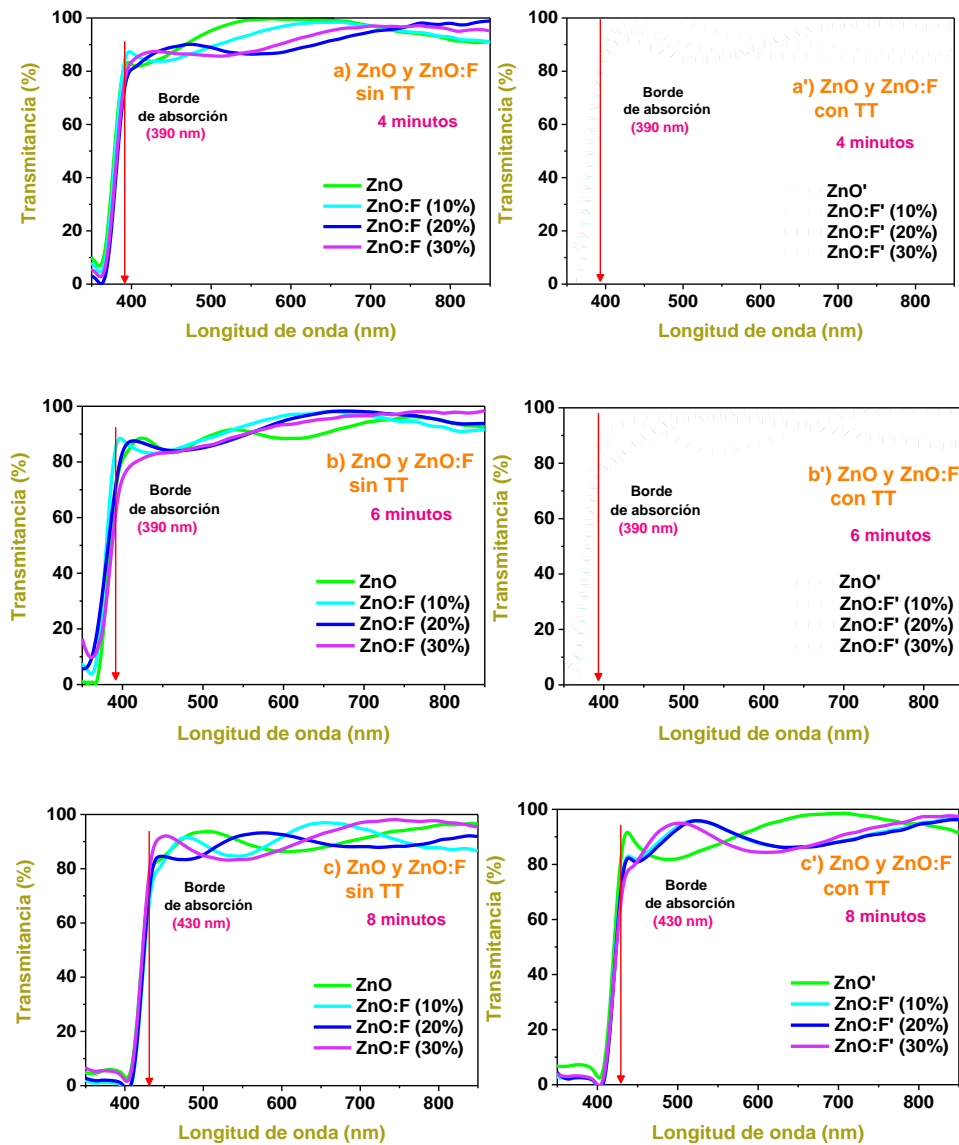


Figura 4.3.6. Transmitancia de ZnO y ZnO:F con respecto al tiempo y porcentaje de Flúor.

Para el análisis de las mediciones de transmitancia se determinó el coeficiente de absorción, la profundidad de penetración y la energía de la banda prohibida.

#### 4.3.4.1 Coeficiente de absorción y profundidad de penetración del ZnO y ZnO:F

El cálculo del coeficiente de absorción y profundidad de penetración del ZnO y ZnO:F se muestra en la Figura 4.3.7.

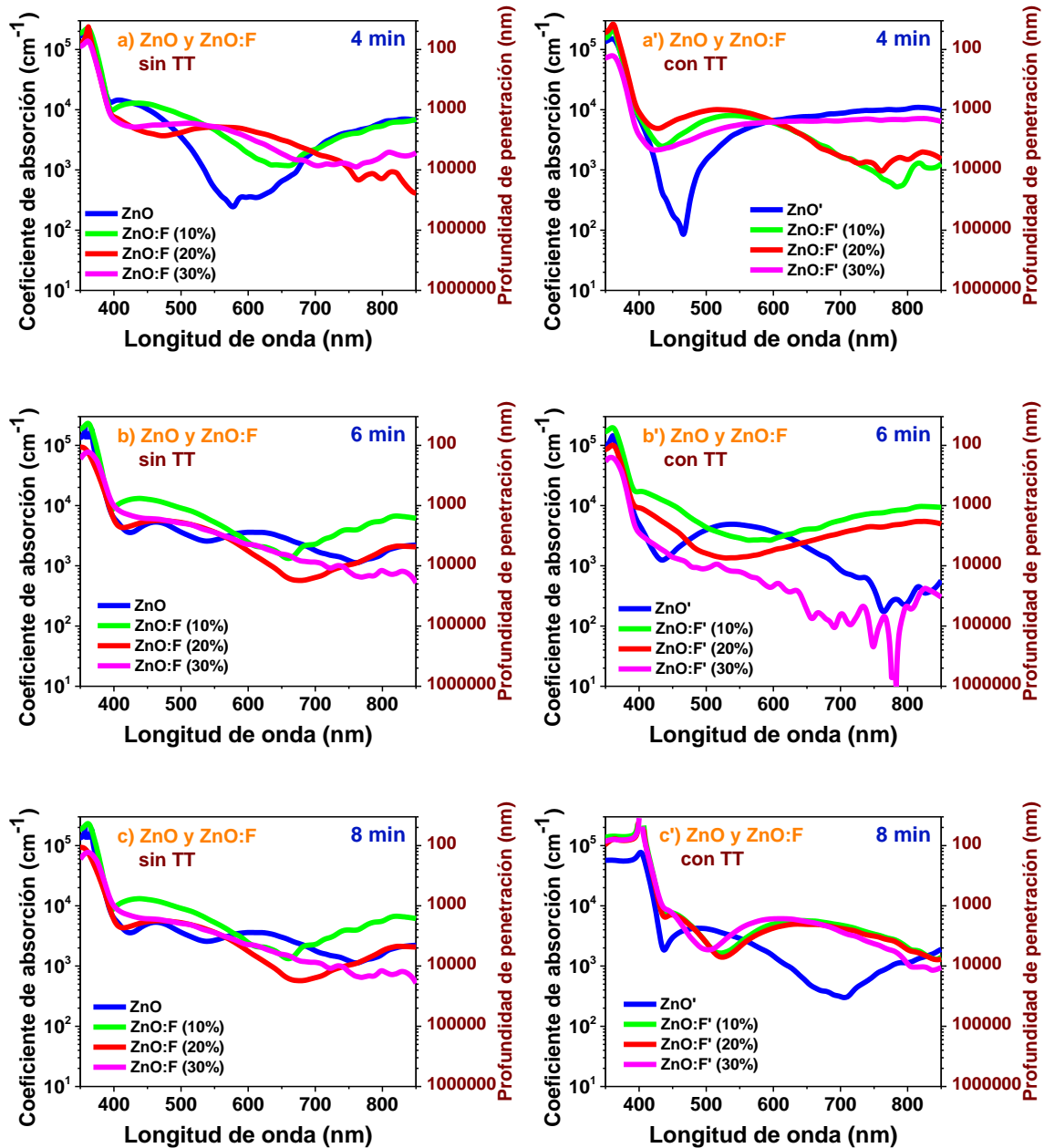


Figura 4.3.7. Coeficiente de absorción y profundidad de penetración del ZnO y ZnO:F depositados por SPU.

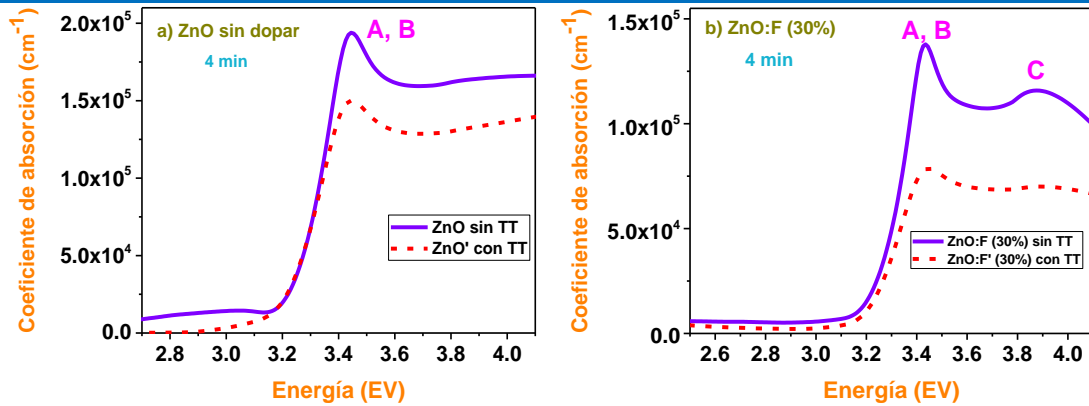
De acuerdo a lo obtenido en las mediciones de transmitancia, se puede observar el mismo orden establecido en los bordes de absorción. Las películas con menores espesores que presentaron corrimientos en sus bordes de absorción hacia mayores energías tienen un menor rango energético de alta absorción, mientras que las películas con mayor espesor tienen un mayor rango energético de alta absorción.

En la Figura 4.3.7 podemos observar en el rango de longitud de onda de 390 nm a 900 nm la penetración de la luz se encuentra entre 1 y 50 micras de espesor, además conforme disminuye la longitud de onda de la luz; esta profundidad de penetración disminuye hasta 100 nm.

La absorción del ZnO se debe a 3 transiciones: banda a banda (A), excitónica (B) y nivel de donantes, aceptores e impurezas (C, D y E) [9].

- a. **Absorción banda a banda**, este tipo de transiciones se dan cuando un electrón de la banda de valencia absorbe un fotón con energía suficiente para excitarlo hasta la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia.
- b. **Absorción excitónica**, donde los electrones y huecos libres pueden estar ligados el uno al otro por interacciones coulombianas formando un par hueco-electrón ligado. En el espectro de absorción esta transición se observa como un pico muy estrecho en energía. Esto demuestra una alta calidad cristalina de las películas.
- c. **Absorción a nivel de donantes, aceptores e impurezas**, al introducir intencionadamente o no donantes, aceptores o impurezas en un semiconductor pueden aparecer niveles energéticos dentro del bandgap relacionados con estos elementos dándose incluso transiciones electrónicas entre ellos. Esto quiere decir, por ejemplo, que existe la posibilidad de que un electrón en un nivel aceptor llegue a un nivel donante absorbiendo un fotón de una determinada energía. Este tipo de transición puede observarse como un hombro en la parte de menor energía del borde de absorción correspondiente al band gap de las películas [9-11].

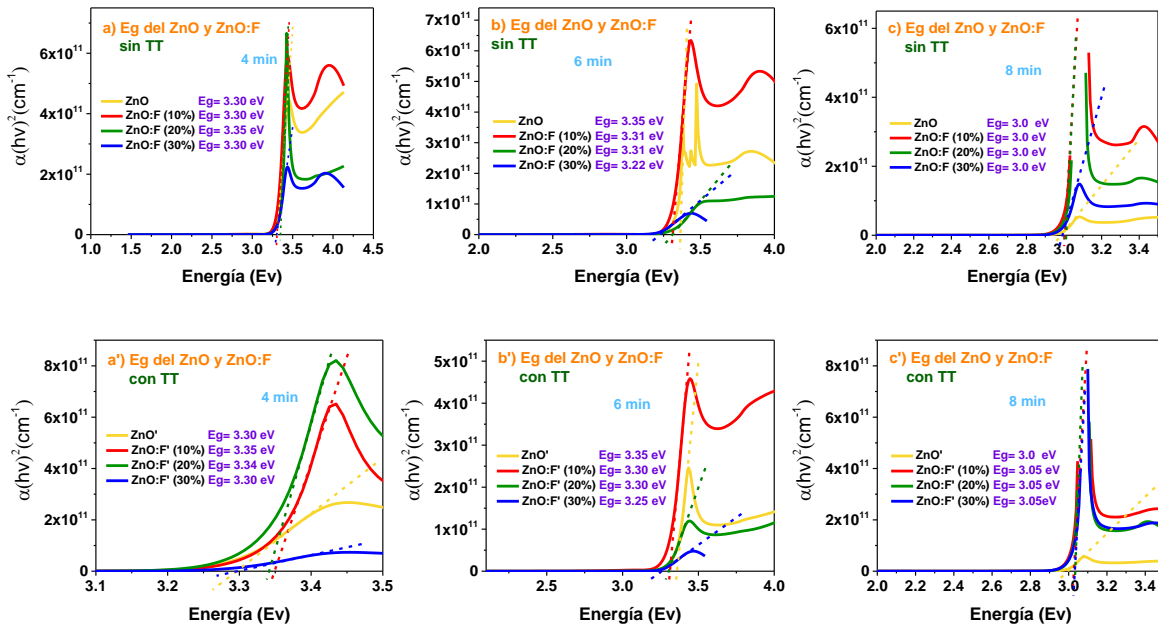
En la Figura 4.3.8 se observa claramente que las películas de ZnO sin dopar tienen un pico relacionado con la absorción (A, B), mientras que las películas dopadas ZnO:F tienen la absorción por efecto de A, B y C [9].



**Figura 4.3.8.** Espectro de absorción por A, B y C de películas de ZnO sin dopar y dopado al 30% (ZnO:F), sin y con tratamiento térmico depositado a 4 minutos por SPU.

#### 4.3.4.2 Band gap del ZnO y ZnO:F

Los valores del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) nos permitieron calcular la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) utilizando la gráfica de Tauc [77]. El cálculo se realizó para  $n = 2$  que indica una transición indirecta permitida reportada para el ZnO y ZnO:F [75]. La Figura 4.3.9 muestra el cálculo de la  $E_g$  de las películas.



**Figura 4.3.9.** Energía del band gap del ZnO y ZnO:F incisos a, b y c sin TT y a', b', c' con TT, depositados por SPU.

Los resultados de la  $E_g$  de las películas de ZnO y ZnO:F junto con su espesor se muestran en la Tabla 4.3.3. se observa que el intervalo del band gap va de 3 eV a 3.35 eV.

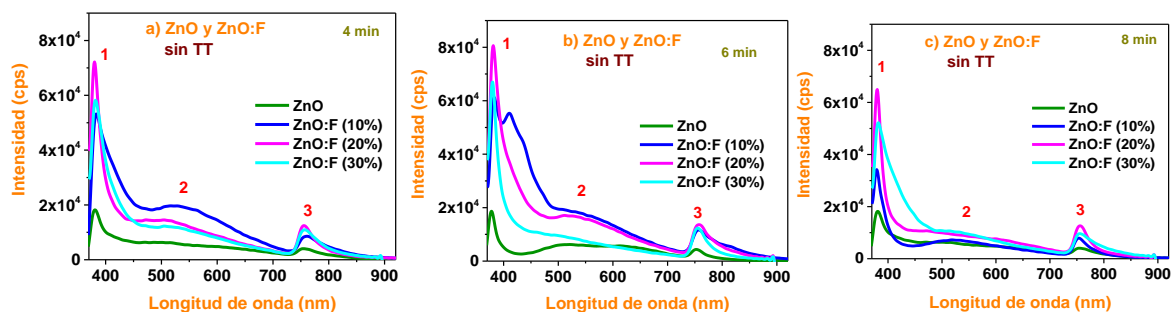
**Tabla 4.3.3.** Eg de películas de ZnO y ZnO:F sin y con tratamiento térmico.

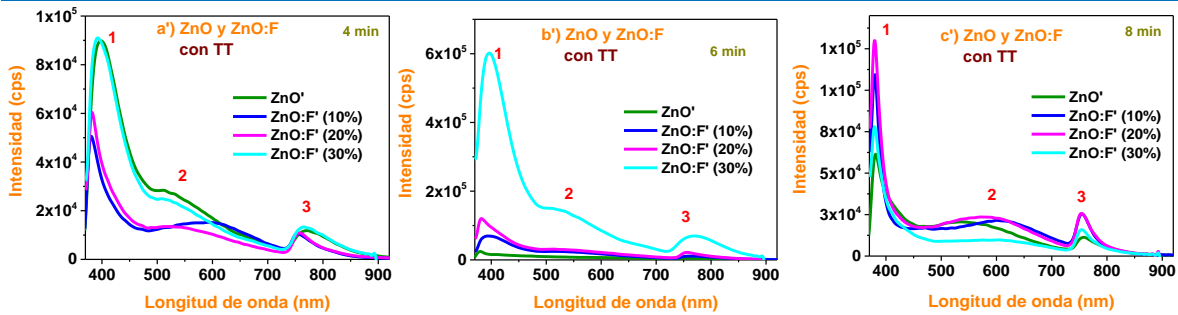
% dopado	Gap (eV) SiOx sin TT	Espesor SiOx (nm)	Gap (eV) SiOx con TT	Espesor SiOx (nm)
<b>Tiempo de depósito 4 minutos</b>				
ZnO	3.3	138	3.3	133
ZnO:F (10%)	3.3	138	3.35	216
ZnO:F (20%)	3.35	282	3.34	171
ZnO:F (30%)	3.3	260	3.3	242
<b>Tiempo de depósito 6 minutos</b>				
ZnO	3.35	341	3.35	355
ZnO:F (10%)	3.31	141	3.3	139
ZnO:F (20%)	3.31	308	3.3	270
ZnO:F (30%)	3.22	302	3.25	272
<b>Tiempo de depósito 8 minutos</b>				
ZnO	3.0	475	3.0	474
ZnO:F (10%)	3.0	286	3.05	261
ZnO:F (20%)	3.0	335	3.05	300
ZnO:F (30%)	3.0	330	3.05	278

A partir de los resultados de Eg se observa que la energía del band gap es mayor con espesores menores. El band gap se incrementa en algunas películas cuando éstas son dopadas. El corrimiento en el borde de absorción hacia menores longitudes de onda produce un mayor Eg, que va de acuerdo a los resultados de la transmitancia y los resultados de absorción del material.

#### 4.3.5 Fotoluminiscencia del ZnO y ZnO:F

La fotoluminiscencia de las películas presenta tres bandas luminiscentes, el primero en el rango UV (375-390 nm), la segunda en el rango de 510 a 530 nm, y la tercera en el espectro infrarrojo con un valor máximo alrededor de los 755 nm. Estas bandas luminiscentes se encuentran indicados en la Figura 4.3.10.

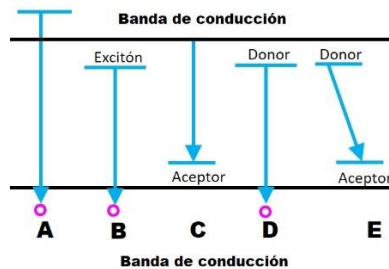




**Figura 4.3.10.** Fotoluminiscencia de las películas de ZnO y ZnO:F, incisos a, b y c sin TT y a', b', c' con TT.

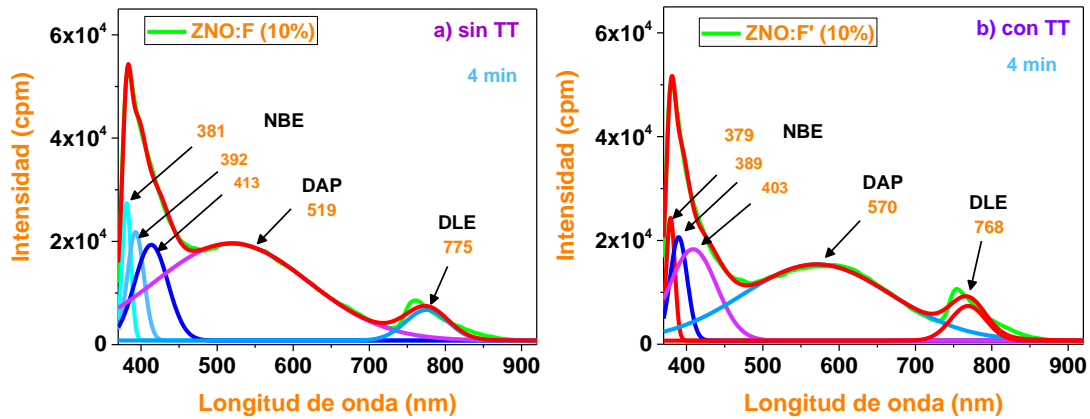
La emisión de fotones en el ZnO se da de la siguiente manera:

1. **Transición banda a banda (A).** Los electrones y huecos se encuentran desligados en sus correspondientes bandas. Estas cargas libres tienen un determinado tiempo de vida radiativo medio tras el cual se recombinan radiativamente [9-11].
2. **Transiciones excitónicas (NBE)(B).** Como se ha visto con la absorción, los electrones y huecos se atraen por fuerzas electrostaticas para formar excitones. Cuando este par electrón-hueco ligado se recombina produce una emisión muy estrecha con una energía de absorción menor a aquella del borde fundamental [9-11].
3. **Transiciones relacionadas con los donantes, aceptores e impurezas (PAD) (C, D, E).** La introducción de impurezas puede introducir niveles en el semiconductor que a su vez produzcan transiciones radiativas como ya se ha comentado. Estas transiciones engloban a todas aquellas en las que intervengan niveles aceptores, donantes o niveles energéticos generados por cualquier tipo de impurezas [9-11]. Estas transiciones se observan en la Figura 4.3.11.



**Figura 4.3.11.** Transiciones que producen emisión de fotones en un semiconductor.

Con el objetivo de encontrar todas las posibles contribuciones a la emisión de fotoluminiscencia presentada en estas películas se realizó la deconvolución de cada espectro. La Figura 4.3.12. muestra un representativo de las deconvoluciones realizadas a las películas de ZnO y ZnO:F al 10%.



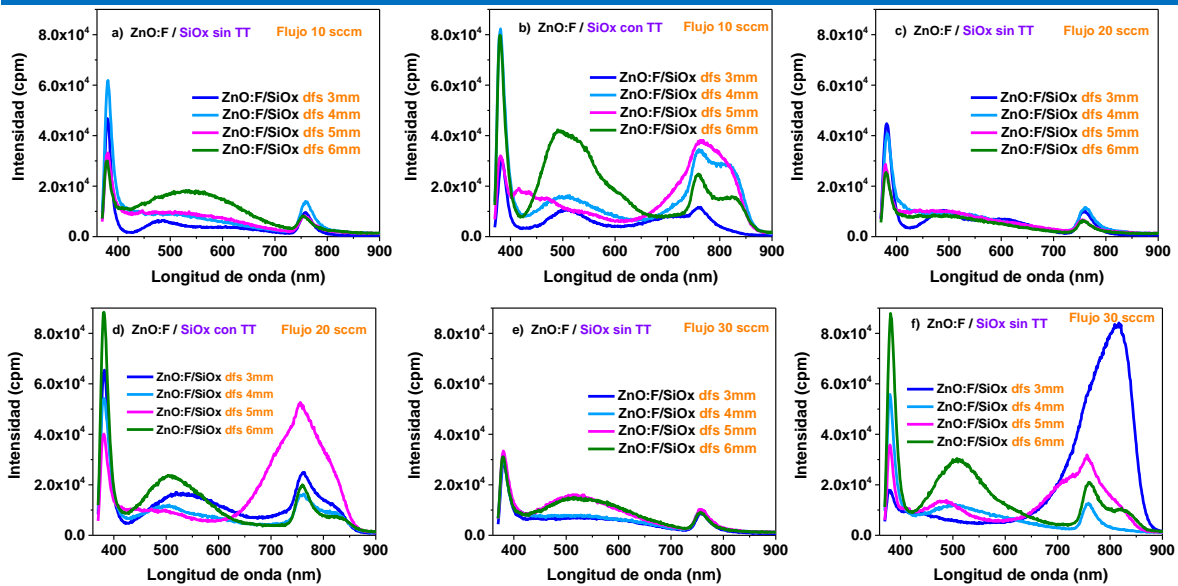
**Figura 4.3.12.** Deconvolución de la fotoluminiscencia del ZnO y ZnO:F sin y con TT.

En la deconvolución se puede observar la contribución a los procesos fotoluminiscentes en las películas de ZnO y ZnO:F que son:

- NBE  $\approx$  381 - 413 nm, originado por emisión excitónica. DAP  $\approx$  519 - 570 nm, originado por introducción de impurezas, defectos puntuales, vacancias de oxígeno y zinc. DAP, DLE  $\approx$  768 - 775 nm, originado por niveles profundos donantes con niveles aceptores producidos por vacantes de ZnO [9-12].

#### 4.3.6 Fotoluminiscencia de las bicapas de ZnO:F/SiOx sin y con TT

Debido a que las películas de ZnO:F y SiOx emiten en diferentes regiones del espectro electromagnético, por ejemplo, la película de ZnO:F responde en el rango de ultravioleta a visible y la película de SiOx responde en el rango infrarrojo, y que al unir estos dos materiales se espera que el rango de emisión se encuentre desde el ultravioleta al infrarrojo ampliando las posibilidades de aprovechar un mayor rango del espectro solar. Por lo que se realizaron mediciones de fotoluminiscencia de las bicapas de ZnO:F/SiOx sin y con TT con el objetivo de observar esta emisión fotoluminiscente. En la Figura 4.3.13 se muestran los resultados con respecto a los parámetros del SiOx: nivel de flujo de hidrógeno (10, 20 y 30 sccm) y dfs (3, 4, 5 y 6 mm) y con la película de ZnO:F dopada al 10 %.



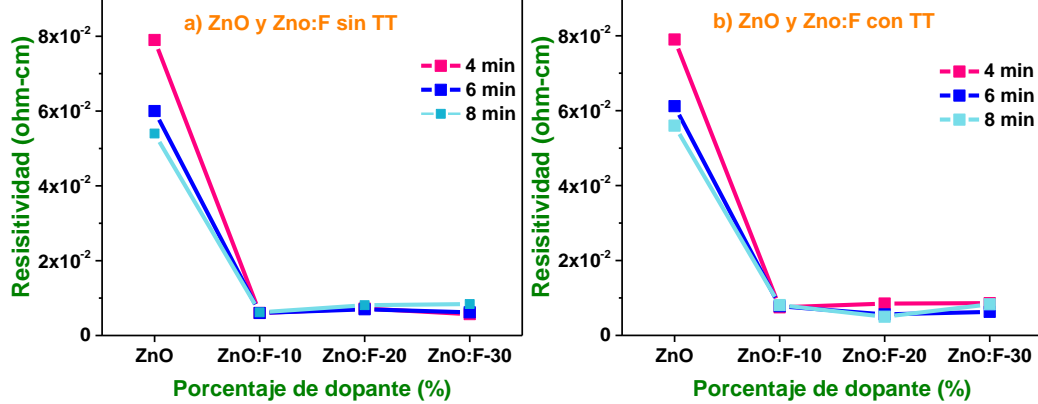
**Figura 4.3.13.** Fotoluminiscencia de las bicapas de ZnO:F/SiOx sin y con TT y niveles de hidrógeno de 10, 20 y 30 sccm y dfs de 3, 4, 5 y 6 mm. incisos a, b y c sin TT y a', b', c' con TT.

Se observa en la Figura 4.3.13 se observan tres bandas luminiscentes, el primero en el rango UV, la segunda en el visible, y la tercera en el infrarrojo, la intensidad aumenta cuando la película de SiOx tiene tratamiento térmico. Se ha reportado que la intensidad de la fotoluminiscencia no garantiza una mayor fotorespuesta, sino el rango de longitud de onda abarcada.

El amplio band gap del ZnO:F (3.7 eV) permite que el material tenga una emisión grande la zona ultravioleta del espectro. Si logramos disminuir el band gap de 3.7 eV a un valor cercano al band gap ideal teórico que es de 1.4 eV, el ZnO:F tendrá una respuesta en todo el espectro visible y su excelente respuesta en la zona ultravioleta producirá mayor cantidad de fotoconvertidores. En estas heteroestructuras esto pudo ser cubierto mediante el depósito de una capa de SiOx en la cual su emisión se produce en el rango visible e infrarrojo. Con esto se observa que se tiene un amplio rango de aprovechamiento del espectro solar. En la Figura 4.3.13 observamos claramente la contribución del ZnO:F que posee una mejor respuesta en el UV y el SiOx que presenta mejor respuesta en el IR.

### 4.3.7 Resistividad del ZnO y ZnO:F

La Figura 4.3.13 muestra la resistividad de las películas de ZnO y ZnO:F.



**Figura 4.3.14.** Resistividad de las películas de ZnO y ZnO:F calculada por el método de 4 puntas.

En la figura anterior se puede observar que la resistividad disminuye con el dopado. La Tabla 4.3.4. muestra la resistividad de estas películas.

**TABLA 4.3.4.** Resistividad de las películas de ZnO y ZnO:F sin y con TT.

Porcentaje de dopado	4 minutos (ohm-cm)		6 minutos (ohm-cm)		8 minutos (ohm-cm)	
	Sin TT	Con TT	Sin TT	Con TT	Sin TT	Con TT
ZnO	$8 \times 10^2$	$8 \times 10^2$	$6 \times 10^2$	$6.1 \times 10^2$	$5.4 \times 10^2$	$5.6 \times 10^2$
ZnO:F (10%)	$6 \times 10^3$	$7.5 \times 10^3$	$6 \times 10^3$	$7.8 \times 10^3$	$6.2 \times 10^3$	$8.1 \times 10^3$
ZnO:F (20%)	$7 \times 10^3$	$8.5 \times 10^3$	$7 \times 10^3$	$5.6 \times 10^3$	$8.1 \times 10^3$	$5 \times 10^3$
ZnO:F (30%)	$5.7 \times 10^3$	$8.6 \times 10^3$	$6.2 \times 10^3$	$6.3 \times 10^3$	$8.4 \times 10^3$	$8.3 \times 10^3$

La resistividad del ZnO sin dopar se obtuvo del orden de  $10^{-2}$  ohms-cm, mientras que para las películas dopadas ZnO:F su resistividad fue del orden de  $10^{-3}$  ohms-cm. Esto es atribuido a un aumento en la concentración de portadores libres causado por la excitación térmica de los portadores atrapados en estados dentro de la frontera de grano durante la preparación de la muestra hacia la banda de conducción [13-15].

A partir de las mediciones de resistividad, se obtuvo la resistencia laminar ( $R_s$ ) y la figura de mérito ( $\phi_M$ ) de las películas de ZnO y ZnO:F sin y con TT obtenida a partir de la ecuación 2.4.2. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.3.5.

**Tabla 4.3.5.** Resistencia laminar y figura de mérito de las películas de ZnO y ZnO:F depositadas por SPU.

Sin TT	4 minutos		6 minutos		8 minutos	
	$R_s$ ( $\Omega \square$ )	$\phi_M$ ( $\Omega \square$ ) <sup>-1</sup>	$R_s$ ( $\Omega \square$ )	$\phi_M$ ( $\Omega \square$ ) <sup>-1</sup>	$R_s$ ( $\Omega \square$ )	$\phi_M$ ( $\Omega \square$ ) <sup>-1</sup>

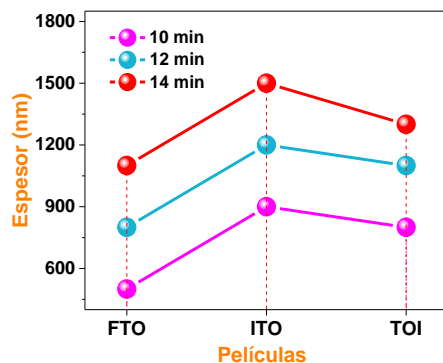
<b>ZnO</b>	5724.64	$1.05 \times 10^{-4}$	1759.53	$3.40 \times 10^{-4}$	1136.89	$3.07 \times 10^{-4}$
<b>ZnO:F-10</b>	434.78	$1.38 \times 10^{-3}$	425.41	$1.41 \times 10^{-3}$	216.59	$1.61 \times 10^{-3}$
<b>ZnO:F-20</b>	255.32	$2.35 \times 10^{-3}$	227.09	$2.64 \times 10^{-3}$	241.96	$1.44 \times 10^{-3}$
<b>ZnO:F-30</b>	219.23	$2.73 \times 10^{-3}$	204.66	$2.93 \times 10^{-3}$	254.31	$1.37 \times 10^{-3}$
<b>Con TT</b>						
<b>ZnO'</b>	5939.85	$1.01 \times 10^{-4}$	1723.22	$3.47 \times 10^{-4}$	1180.29	$2.95 \times 10^{-4}$
<b>ZnO:F'-10</b>	347.22	$1.72 \times 10^{-3}$	561.19	$1.07 \times 10^{-3}$	309.92	$1.13 \times 10^{-3}$
<b>ZnO:F'-20</b>	497.08	$1.20 \times 10^{-3}$	207.09	$2.89 \times 10^{-3}$	166.58	$2.09 \times 10^{-3}$
<b>ZnO:F'-30</b>	355.37	$1.68 \times 10^{-3}$	231.91	$2.58 \times 10^{-3}$	298.07	$1.17 \times 10^{-3}$

El dopaje bajo considerablemente la resistencia laminar ( $R_s$ ), ya que se observa que el ZnO tiene una  $R_s$  máxima de 1759 ohm. Mientras que las películas ZnO:F presentan una  $R_s$  máxima de 561. La figura de mérito ( $\phi_M$ ) mejoró con el dopaje de  $10^{-4}$  ohms-cm a  $10^{-3}$  ohms-cm.

## 4.4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL FTO, ITO y TOI

### 4.4.1 Espesores del FTO, ITO y TOI

El rango de espesores de estas películas va desde 500 nm a 1500 nm. Como es de esperarse el espesor aumenta con el tiempo de depósito. La Figura 4.4.1 y la Tabla 4.4.1 muestran estos resultados.



**Tabla 4.4.1.** Espesores de las películas de FTO, ITO y TOI

Tiempo de depósito	FTO (nm)	ITO (nm)	TOI (nm)
10 min	500	900	800
12 min	800	1200	1100
14 min	1100	1500	1300

**Figura 4.4.1.** Espesores de las películas de FTO, ITO y TOI.

### 4.4.2 Difracción de Rayos X del FTO, ITO y TOI

#### 4.4.2.1 Óxido de estaño dopado con Flúor (FTO)

En la Figura 4.4.2 se muestran los resultados de la difracción de rayos X de las películas de FTO, obtenidas con tres tiempos de depósito de 10, 12 y 14 minutos. Los difractogramas de estas películas están de acuerdo con el PDF 00-002-1337 (obtenidos con el software High Score Plus y de

la base de datos cristalográfica PDF-4+ de la ICCD para el análisis de fases cristalinas). Estas películas exhiben la estructura hexagonal rutilo, siendo la orientación preferencial en el plano (211).

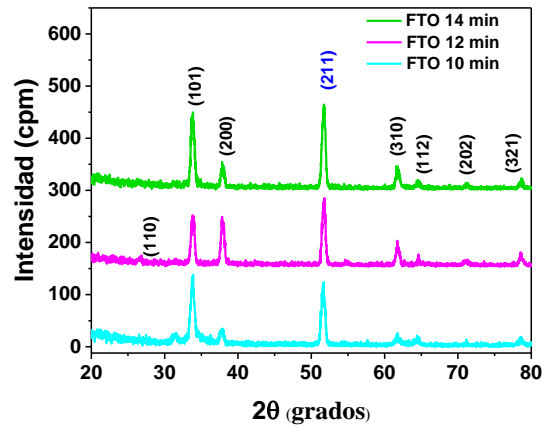


Figura 4.4.2. Patrones de DRX de las películas de FTO con 3 diferentes espesores.

#### 4.4.2.2 Óxido de indio dopado con estaño (ITO)

En la Figura 4.4.3 se muestran los resultados de la difracción de rayos X de las películas de ITO, obtenidas con tres tiempos de depósito de 10, 12 y 14 minutos. Los difractogramas de estas películas están de acuerdo con el PDF 00-006-0416 (obtenidos con el software High Score Plus y de la base de datos cristalográfica PDF-4+ de la ICCD para el análisis de fases cristalinas). Los resultados indican que independientemente del tipo de solución utilizada, las películas presentan reflexiones correspondientes a la fase  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ . Estas películas exhiben la estructura cúbica bixbyte, siendo la orientación preferencial en el plano (400) [18].

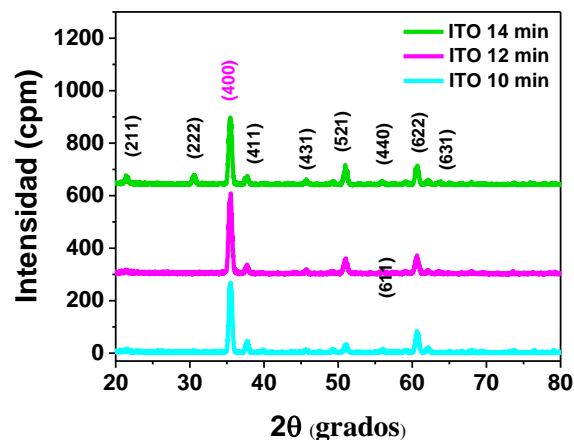


Figura 4.4.3. Patrones de DRX de las películas de ITO con 3 diferentes espesores.

#### 4.4.2.3 Óxido de estaño dopado con indio (TOI)

En la Figura 4.4.4 se muestran los resultados de la difracción de rayos X de las películas de TOI, obtenidas con tres tiempos de depósito de 10, 12 y 14 minutos. Los difractogramas de estas películas están de acuerdo con el PDF 00-039-01058. Estas películas exhiben la estructura cúbica bixbyte, siendo la orientación preferencial en el plano (222) [18].

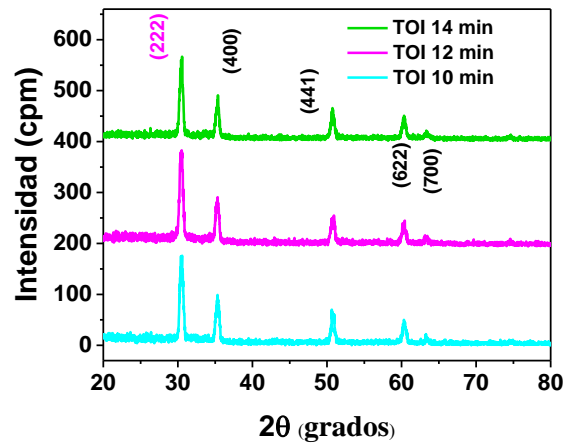
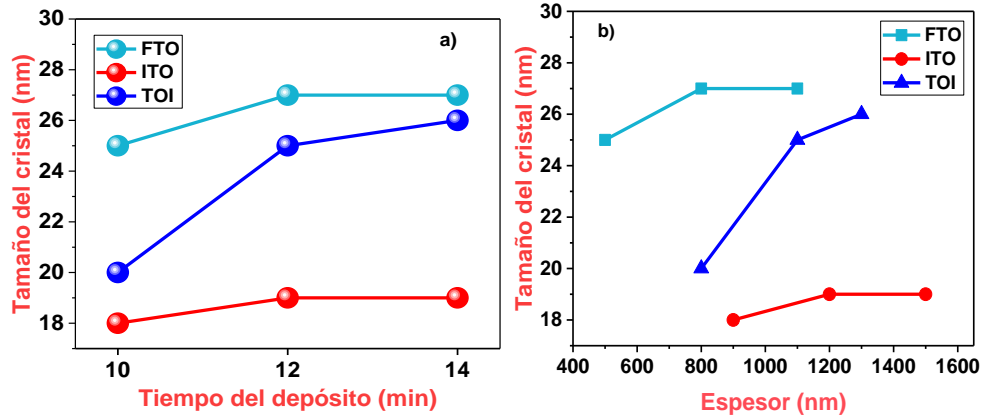


Figura 4.4.4. Patrones de DRX de las películas de TOI con 3 diferentes espesores.

#### 4.4.2.4 Tamaño del cristal del FTO, ITO y TOI

Con los patrones de DRX se calculó el tamaño de cristal usando la ecuación de Scherrer (Ec. 2.6.6) [81]. El rango obtenido va desde 18 nm a 27 nm. Al graficar los resultados del tamaño del cristal con el espesor de las películas se corrobora que a medida que se incrementa el espesor también se incrementa el tamaño del cristal que es lo que se espera en este tipo de materiales.

En la Figura 4.4.5 inciso a) se muestra el tamaño del cristal del FTO, ITO y TOI. En la Figura 4.4.5 inciso b) se muestra una comparación del tamaño del cristal con respecto al espesor de la película. En la Tabla 4.4.2 se colocan estos resultados.



**Figura 4.4.5.** a) Tamaño del cristal del FTO, ITO y TOI, b) comparativo del tamaño del cristal versus el espesor de las películas de FTO, ITO y TOI.

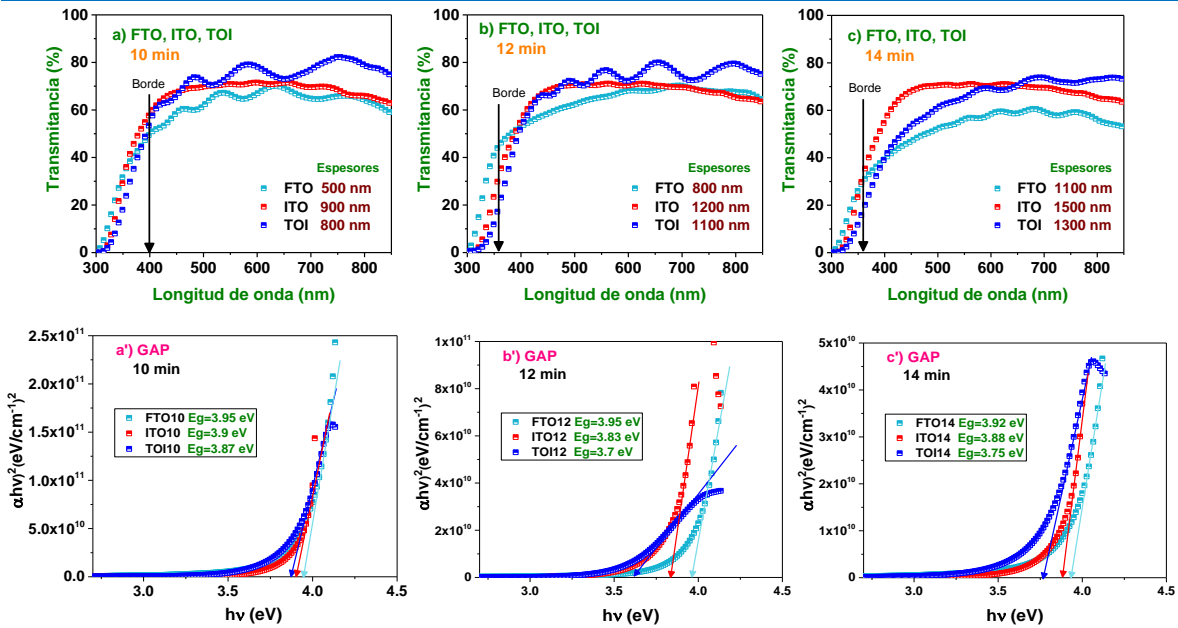
**Tabla 4.4.2.** Tamaño del cristal y espesor de las películas de FTO, ITO y TOI obtenidas por SPU a diferentes tiempos de depósito.

Tiempo del depósito	FTO		ITO		TOI	
	Tamaño Cristal (nm)	Espesor (nm)	Tamaño Cristal (nm)	Espesor (nm)	Tamaño Cristal (nm)	Espesor (nm)
<b>10 min</b>	25	500	18	900	20	800
<b>12 min</b>	27	800	19	1200	25	1100
<b>14 min</b>	27	1100	19	1500	26	1300

#### 4.4.4 Transmitancia y $E_g$ del FTO, ITO y TOI

En la Figura 4.4.6 incisos a, b y c se muestran los resultados de la transmitancia de las películas de FTO, ITO y TOI con tiempos de depósito de 10, 12 y 14 minutos.

En la Figura 4.4.6 incisos a', b' y c' se muestra el cálculo de la  $E_g$  de las películas mediante la gráfica de Tauc [77]. El cálculo se realizó para  $n = 2$  que indica una transición directa permitida reportada para el FTO, ITO y TOI [75].



**Figura 4.4.6.** En los incisos a, b y c se muestran las curvas de transmitancia para diferentes tiempos de depósito y espesor. Los incisos a', b' y c' se muestra las estimaciones de las energías del band-gap ( $E_g$ ) de los diferentes óxidos con los mismos parámetros de los incisos a), b) y c).

En la Figura 4.4.6 incisos a, b y c se observa que el valor de la transmitancia oscila entre 65 y 75% para longitudes de onda mayores a 360 nm. La región del borde de absorción se encuentra en la región de alta energía que va desde los 300 nm a los 360 o 400 nm (dependiendo de la película). Se observa un corrimiento en el borde de energía hacia altas energías que depende del espesor de la película de tal forma que entre más delgadas sean las películas su borde de absorción se recorre hacia mayores energías. Este corrimiento se debe al efecto Burstein-Moss como ya se ha mencionado [16].

El corrimiento a mayores energías produce un ensanchamiento en la  $E_g$  como se observa en la Figura 4.4.6 incisos a', b' y c'. Se ha reportado que esto se produce por el llenado de los electrones cercanos al fondo de la banda de valencia  $E_v$  que se pasan a la parte superior de la banda de conducción  $E_c$ . El incremento en el ancho de banda prohibido por los electrones extras en  $E_c$ , promueve un incremento en la concentración de portadores  $N$ . De manera contraria, un corrimiento a menores energías produce un estrechamiento en la  $E_g$ . [17-21]. Los resultados de la estimación de ( $E_g$ ) se muestran en la Tabla 4.4.3.

**Tabla 4.4.3.** Valores medidos de  $E_g$  de películas FTO, ITO y TOI depositadas por SPU.

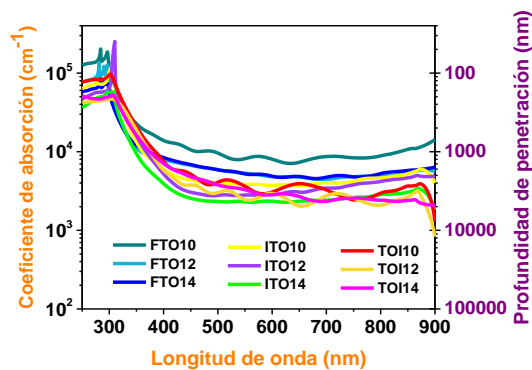
Tiempo de depósito	FTO (eV)	ITO (eV)	TOI (eV)
10 min	3.95	3.9	3.87
12 min	3.95	3.83	3.7
14 min	3.92	3.88	3.75

A partir de los resultados de  $E_g$  se observa que la energía del band gap es mayor con espesores menores. El corrimiento en el borde de absorción hacia mayores energías produce un mayor  $E_g$ , que va de acuerdo a los resultados de la transmitancia y los resultados de absorción de las películas.

De las curvas de transmitancia, se observan oscilaciones de Fabry-Peiot típicas de una película delgada que confina radiación electromagnética, las cuales son indicadores de la buena calidad de las películas en cuanto a homogeneidad en su espesor. Cuando la película es uniforme, los efectos de interferencia de las ondas electromagnéticas confinadas dan lugar a las oscilaciones. La no aparición de oscilaciones indicaría un espesor no uniforme y una alta rugosidad superficial [16].

#### 4.4.4.1 Coeficiente de absorción y profundidad de penetración del FTO, ITO y TOI

El cálculo del coeficiente de absorción y profundidad de penetración del FTO, ITO y TOI se muestra en la Figura 4.4.7.


**Figura 4.4.7.** Coeficiente de absorción y profundidad de penetración del FTO, ITO y TOI depositado por SPU.

En relación a lo obtenido en las mediciones de transmitancia, se puede observar el mismo comportamiento establecido en los bordes de absorción. Las películas con menores espesores que presentaron corrimientos en sus bordes de absorción hacia mayores energías tienen un menor rango energético de alta absorción, mientras que las películas con mayor espesor tienen un mayor

rango energético de alta absorción. En la Figura 4.5.7 podemos observar en el rango de longitud de onda de 360 nm a 900 nm que la penetración de la luz se encuentra entre 1 y 10 micras de espesor, además conforme disminuye la longitud de onda de la luz; esta profundidad de penetración disminuye hasta 100 nm para energías cercanas al borde fundamental de absorción  $E_g$  donde se presenta el máximo de absorción.

En la Figura 4.4.8 se observa claramente que la absorción en las películas de FTO, ITO y TOI está relacionado con la absorción A, B y C (excitónica e impurezas) [9] de la misma manera que las películas de ZnO.

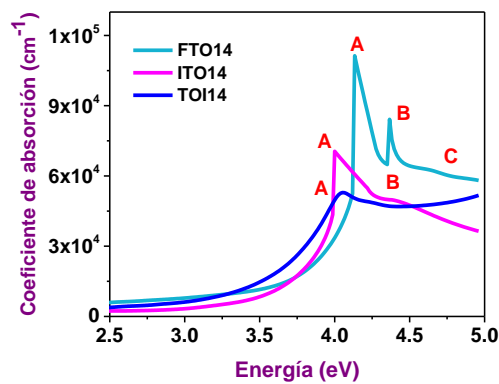


Figura 4.4.8. Espectro de absorción por A, B y C de películas de FTO, ITO y TOI depositadas a 14 minutos por SPU.

#### 4.4.4 Resistividad del FTO, ITO y TOI

La Figura 4.4.9 muestra la resistividad de las películas de FTO, ITO y TOI. Estos resultados se obtuvieron por el método de 4 puntas y efecto Hall.

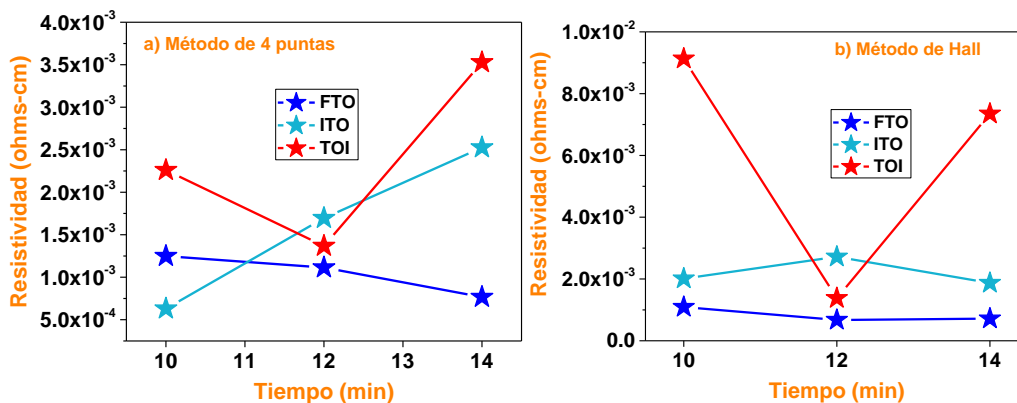


Figura 4.4.9. Resistividad de las películas de FTO, ITO y TOI a) método de 4 puntas, b) método Hall.

La resistividad mínima promedio fue del orden de  $10^{-3}$  ohm-cm tanto para el método de 4 puntas como para el Hall. La mínima resistividad fue para la película de ITO (10 minutos) y para el FTO (12 y 14 minutos) del orden de  $10^{-4}$  ohm-cm. Con estos resultados se puede deducir que la densidad de portadores es alta, lo que hace que el borde de absorción tenga un corrimiento a mayores energías como ya se ha analizado.

La alta conductividad de las películas de los TCOs se debe tanto a una alta concentración de portadores (N) como a una alta movilidad  $\mu$ . Esto puede obtenerse con un mayor espesor en las películas, no obstante, cuando aumenta la concentración de portadores, la elevada absorción (grado máximo de oscilación de la densidad), se recorre hacia el visible con lo que no es posible aumentar indefinidamente la conductividad del material [57].

A partir de las mediciones de resistividad, se obtuvo la resistencia laminar, la concentración de portadores, la movilidad y la figura de mérito de las películas de FTO, ITO y TOI. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.4.4.

**Tabla 4.4.4.** Valores medidos de las películas conductoras de FTO, ITO, TOI por efecto Hall.

Películas	$\rho$ ( $\Omega$ cm) Hall	$R_{\square}$ ( $\Omega$ $\square$ ) Hall	n ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$\Phi_M$ ( $\Omega^{-1}$ ) Hall $\times 10^{-3} \Omega^{-1}$
FTO:10	$1.09 \times 10^{-3}$	22	$8.2 \times 10^{20}$	7	1.30
ITO:10	$2.01 \times 10^{-3}$	22	$9.12 \times 10^{17}$	274	2.52
TOI:10	$9.13 \times 10^{-3}$	114	$2.26 \times 10^{18}$	216	0.941
FTO:12	$6.7 \times 10^{-4}$	8	$7.9 \times 10^{20}$	12	3.37
ITO:12	$2.71 \times 10^{-3}$	23	$7.8 \times 10^{17}$	291	2.49
TOI:12	$1.38 \times 10^{-3}$	67	$2.9 \times 10^{18}$	211	1.60
FTO:14	$7.1 \times 10^{-4}$	6	$7.1 \times 10^{20}$	13	4.38
ITO:14	$1.87 \times 10^{-3}$	12	$8.2 \times 10^{17}$	376	2.27
TOI:14	$7.35 \times 10^{-3}$	104	$7.62 \times 10^{18}$	35	0.273

El aumento de la conductividad eléctrica va acompañado de una disminución de la transmitancia, se usa una figura de mérito en función de la transmitancia y de la resistividad eléctrica como método de diagnóstico para determinar los parámetros de síntesis de las propiedades adecuadas para ser usadas en dispositivos optoelectrónicos [21], las películas presentadas aquí tienen una mínima resistencia laminar de 6 ohm-cm, concentraciones de hasta  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y movilidades de hasta  $3.19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . La FOM máxima fue de  $4.38 \Omega^{-1}$ .

## REFERENCIAS

- [31] Street, R. A. (1991). Hydrogenated Amorphous Silicon Cambridge Solid State Science Series, ed. Cahn, RW, Davis, EA, and Ward, IM.
- [32] Moreno, M. M. M. (2008). bolometer arrays based on thin films deposited by plasma (Doctoral dissertation, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica).
- [33] Delerue, C., Allan, G., & Lannoo, M. (1993). Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B*, 48(15), 11024.
- [34] Dinh, L. N., Chase, L. L., Balooch, M., Siekhaus, W. J., & Wooten, F. (1996). Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO<sub>x</sub> nanostructures. *Physical Review B*, 54(7), 5029.
- [35] Shimizu-Iwayama, T., Kurumado, N., Hole, D. E., & Townsend, P. D. (1998). Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation. *Journal of Applied Physics*, 83(11), 6018-6022.
- [36] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J. Appl. Phys.* 98, 041301.
- [37] WC Chen, SY Kuo Fi. Lai, C. Cheng, HC Kuo, SC Wang, WF Hsieh, (2006). Effects of Doping Concentration and Annealing Temperature on Properties of Highly Al-Doped ZnO Films, *cryst Growth* 78.
- [38] Y.E. Lee, Y.J. Kim, H.J. Kim, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1260.
- [39] L. Bergman and J. L. McHale, *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials*. CRC Press, 2012.
- [40] P. Bhattacharya, *Semiconductor Optoelectronic Devices*. Prentice Hall, 1994.
- [41] S. State, O. Ridge, and O. Ridge, Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping, *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 17, pp. 244248, 1988.
- [42] L. P. Manuel, (2015). Propiedades ópticas y estructurales de nanoestructuras de Zn(Cd)(Mg)O. Tesis doctoral ETSIT-UPM.
- [43] F. Mesa F, C. Quiñones, y G. Gordillo, (2003). Diseño y construcción de un sistema de caracterización eléctrica en celdas solares, *Rev. Col. de Física* Vol. 36
- [44] Instruction Manual Modell 7065 Hall Effect Card Keithley Instruments, 1986.
- [45] American Society for Testing and Materials (1991). Annual Book of ASTM Standards, Vol 10.05.
- [46] S. D. Elia, N. Scaramuzza, F. Ciuchi, C. Versace, G. Strangi, y R. Bartolino, (2009). Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films by drude-lorentz model. *Applied Surface Science*, 255:7203–7211.
- [47] R.K. Gupta, K. Ghosh, y P.K. Kahol, (2009). Thickness dependence of optoelectrical properties of tungsten-doped indium oxide films. *Applied Surface Science*, 255:8926–8930.



- [48] Ch.H. Liang, S.Ch. Chen, X. Qi, Ch.S. Chen, y Ch.Ch. Yang, (2010). Influence of film thickness on the texture, morphology and electro-optical properties of indium tin oxide films. *Thin Solid Films*, 519:345–350.
- [49] A.M.E. Raj, K.C. Lalithambika, V.S. Vidhya, G. Rajagopal, A. Thayumanavan, M. Jayachandran, y C. Sanjeeviraja, (2008). Growth mechanism and optoelectronic properties of nanocrystalline  $\text{In}_2\text{O}_3$  films prepared by chemical spray pyrolysis of metal-organic precursor. *Physica B*, 403:544–554.
- [50] A.P. Rambu, D. Sirbu, M. Dobromir, y G.G. Rusu, (2012). Electronic transport and optical properties of indium oxide thin films prepared by thermal oxidation. *Solid State Sciences*, 14:1543–1549.
- [51] H. L. Hartnagel, A. K. J. Dawar, y C. Jagadish, (1995). *Semiconducting Transparent Thin Films*. Institute of Physics, Bristol.

## **CAPÍTULO 5**

### **FABRICACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPA Y BICAPAS**

En este capítulo se presenta la metodología para la fabricación de las heteroestructuras con monocapa de ZnO:F y bicapas de ZnO:F/SiOs sin y con TT, que se usaron para el análisis fotoeléctrico presentado en esta tesis. A continuación, se describe el proceso de su fabricación.

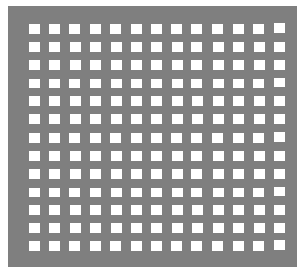
#### **5.1 FABRICACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPA de ZnO:F**

##### **5.1.1 Depositando la monocapa ZnO:F**

Sobre sustratos de silicio tipo-p se depositaron películas de ZnO:F (10%) por spray pirolisis ultrasónico con un tiempo de depósito de 6 minutos, obteniendo un espesor de 141 nm. El ZnO:F se usó como capa activa en la heteroestructura.

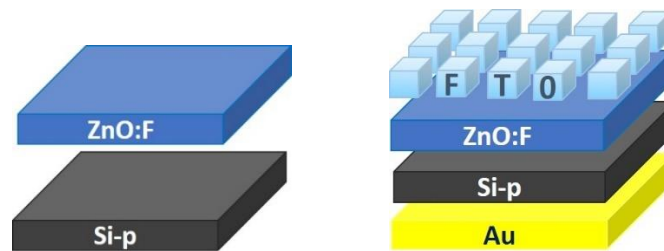
##### **5.1.2 Depositando los contactos superiores (FTO, ITO, TOI y Au) y contactos posteriores**

Los contactos superiores de FTO, ITO y TOI se depositaron con un tiempo de 10 minutos por SPU. El contacto superior de Au se depositó por la técnica de sputtering de 45 nm de espesor. La geografía de los contactos superiores se realizó usando una rejilla de acero inoxidable con un área total de 11.56 cm<sup>2</sup> con perforaciones cuadradas de 3 x 3 milímetros y una distancia entre perforaciones de 2 milímetros. Como se muestra en la Figura 5.1.3.



**Figura 5.1.1.** Geometría usada de la rejilla usada para el depósito de FTO, ITO, TOI y Au.

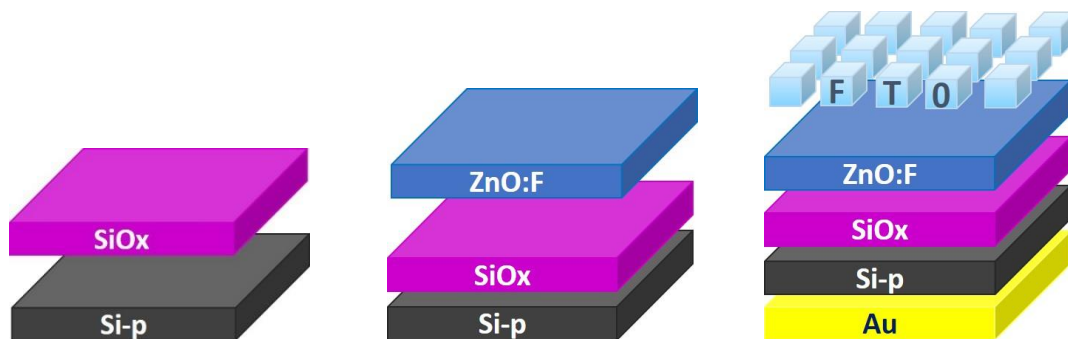
Como contactos posteriores se usó una película de Au depositados por sputtering con tiempo de 10 minutos obteniendo 90 nm de espesor. Para crear una correcta difusión y una buena adherencia entre el contacto y la película, las heteroestructuras se colocaron en un horno a 370°C por media hora en ambiente de nitrógeno. En la Figura 5.1.1 se observa el proceso de fabricación de la estructura con monocapa de ZnO:F.



**Figura 5.1.1.** Proceso de fabricación de las estructuras con monocapa de ZnO:F por SPU sobre sustratos de Si-p, contacto superior de FTO y contacto posterior de Au.

## 5.2 FABRICACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON BICAPAS de ZnO:F/SiOx sin y con TT

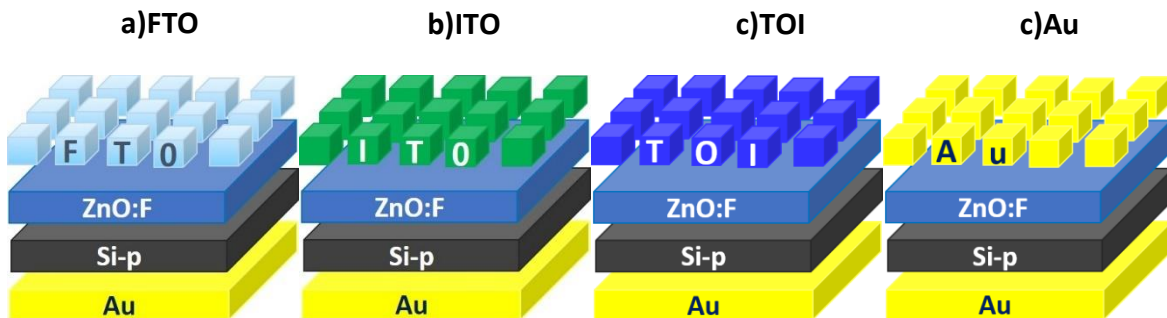
Para las heteroestructuras con bicapas se usaron películas de ZnO:F depositadas por SPU y películas de SiOx sin y con TT depositadas por HFCVD a diferentes dfs (3, 4, 5 y 6 mm) y niveles de flujo de hidrógeno (10, 20 y 30 sccm), los contactos superiores de FTO, ITO y TOI se depositaron por SPU. Este proceso de fabricación se muestra en la Figura 5.2.1.



**Figura 5.2.1.** Proceso de fabricación de las estructuras con bicapa de ZnO:F/SiOx sin y con TT sobre sustratos de Si-p, contacto superior de FTO y contacto posterior de Au.

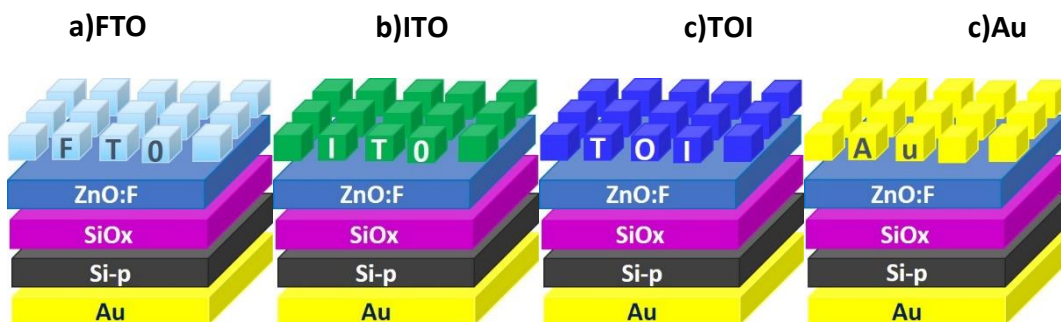
### 5.3 CLASIFICACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPA Y BICAPAS

Las estructuras con monocapas de ZnO:F tienen una variable que es el tipo de contacto superior. Las estructuras obtenidas con esta configuración fueron 4 y se muestran en la Figura 5.3.1.



**Figura 5.3.1.** Estructuras con monocapa de ZnO:F, a) FTO/ZnO:F/Si-p/Au, b) ITO/ZnO:F/Si-p/Au, c) TOI/ZnO:F/Si-p/Au, d) Au/ZnO:F/Si-p/Au.

Las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx sin y con TT tienen 2 variantes: el tipo de contacto superior y la película de SiOx que depositado a diferentes parámetros. Las heteroestructuras obtenidas con esta configuración se muestran en la Figura 5.3.2 y la Tabla 5.1.1.



**Figura 5.3.2.** Heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx sin y con TT, FTO/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, ITO/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, TOI/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, Au/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au.

**Tabla 5.1.1.** Etiquetado de las heteroestructuras por tipo de contacto superior fabricadas por HFCVD y SPU.

FTO	ITO	TOI	Au
FTO /ZnO:F/SiOx-A3/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-A4/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-A5/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-A6/Si-p/Au	ITO /ZnO:F/SiOx-A3/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-A4/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-A5/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-A6/Si-p/Au	TOI /ZnO:F/SiOx-A3/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-A4/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-A5/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-A6/Si-p/Au	Au /ZnO:F/SiOx-A3/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-A4/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-A5/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-A6/Si-p/Au
FTO /ZnO:F/SiOx-B3/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-B4/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-B5/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-B6/Si-p/Au	ITO /ZnO:F/SiOx-B3/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-B4/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-B5/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-B6/Si-p/Au	TOI /ZnO:F/SiOx-B3/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-B4/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-B5/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-B6/Si-p/Au	Au /ZnO:F/SiOx-B3/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-B4/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-B5/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-B6/Si-p/Au
FTO /ZnO:F/SiOx-C3/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-C4/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-C5/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-C6/Si-p/Au	ITO /ZnO:F/SiOx-C3/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-C4/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-C5/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-C6/Si-p/Au	TOI /ZnO:F/SiOx-C3/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-C4/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-C5/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-C6/Si-p/Au	Au /ZnO:F/SiOx-C3/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-C4/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-C5/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-C6/Si-p/Au
FTO /ZnO:F/SiOx-A3'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-A4'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-A5'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-A6'/Si-p/Au	ITO /ZnO:F/SiOx-A3'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-A4'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-A5'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-A6'/Si-p/Au	TOI /ZnO:F/SiOx-A3'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-A4'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-A5'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-A6'/Si-p/Au	Au /ZnO:F/SiOx-A3'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-A4'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-A5'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-A6'/Si-p/Au
FTO /ZnO:F/SiOx-B3'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-B4'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-B5'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-B6'/Si-p/Au	ITO /ZnO:F/SiOx-B3'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-B4'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-B5'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-B6'/Si-p/Au	TOI /ZnO:F/SiOx-B3'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-B4'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-B5'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-B6'/Si-p/Au	Au /ZnO:F/SiOx-B3'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-B4'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-B5'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-B6'/Si-p/Au
FTO /ZnO:F/SiOx-C3'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-C4'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-C5'/Si-p/Au FTO /ZnO:F/SiOx-C6'/Si-p/Au	ITO /ZnO:F/SiOx-C3'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-C4'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-C5'/Si-p/Au ITO /ZnO:F/SiOx-C6'/Si-p/Au	TOI /ZnO:F/SiOx-C3'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-C4'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-C5'/Si-p/Au TOI /ZnO:F/SiOx-C6'/Si-p/Au	Au /ZnO:F/SiOx-C3'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-C4'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-C5'/Si-p/Au Au /ZnO:F/SiOx-C6'/Si-p/Au

La letra A, B, C representa los niveles de flujo de hidrógeno: 10, 20 y 30 sccm respectivamente y los números al final representan las dfs: 3, 4, 5 y 6 mm que son los parámetros del depósito del SiOx. El apostrofé significa que la película de SiOx tiene TT. La película de ZnO:F es la misma en todas las heteroestructuras con un porcentaje de dopado de 10% y un espesor de 141 nm.

## CAPÍTULO 6

# CARACTERIZACIÓN FOTOELÉCTRICA Y ANÁLISIS DE LAS HETEROESTRUCTURAS

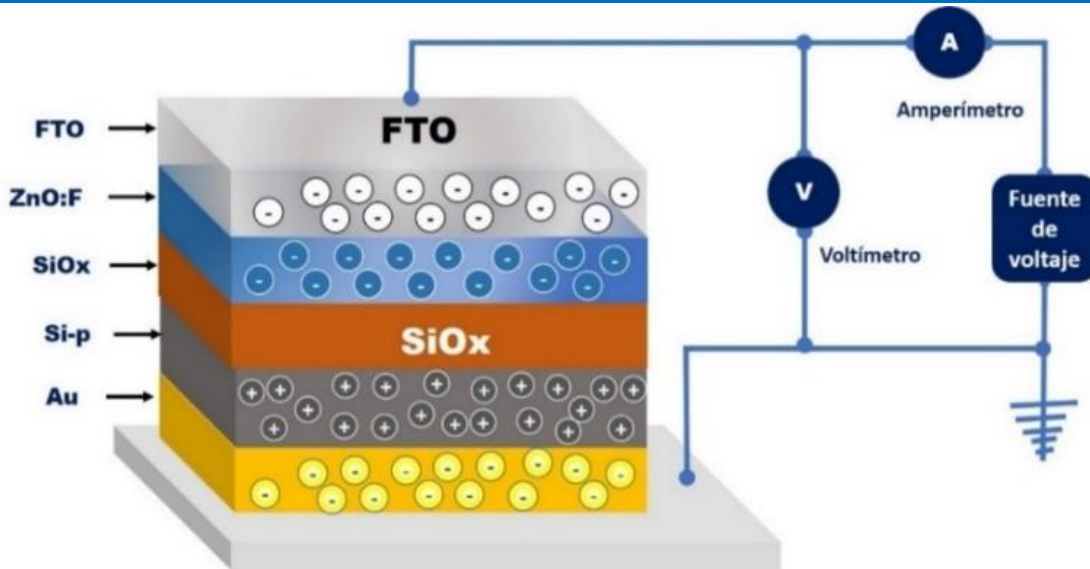
## INTRODUCCIÓN

Para la correcta caracterización de los dispositivos desarrollados se realizaron mediciones de corriente voltaje (I-V), fotocorriente y fotovoltaje, bajo determinadas condiciones de iluminación. Este tipo de caracterización eléctrica es fundamental para caracterizar cualquier tipo de dispositivo eléctrico. Las mediciones I-V proporcionan información sobre el mecanismo de transporte de los portadores de carga que generan la corriente eléctrica efectiva ( $I$ ) que pasa por un dispositivo y el voltaje ( $V$ ) aplicado. Dependiendo del tipo de unión formada por el material del electrodo de contacto con el semiconductor la relación entre  $I$  y  $V$  mostrará curvas con diferentes configuraciones. En las heteroestructuras desarrolladas en esta tesis se han utilizado uniones TCO-Semiconductor-Óxido-semiconductor (TCO-SOS) del tipo Schottky, esto para el caso cuando se usa el FTO, ITO y TOI y uniones Metal-Semiconductor-óxido-semiconductor (M-SOS). En estas uniones el ZnO:F actúa como un semiconductor entre el contacto superior y el óxido. A continuación, se muestran los detalles de estas caracterizaciones eléctricas que dan origen al tipo de relación I-V.

### 6.1 CONEXIÓN I-V DE LAS HETEROESTRUCTURAS

Las mediciones I-V se realizaron en una configuración vertical con el objetivo de observar el comportamiento fotoconductor de la heteroestructura y la aportación que produce cada capa activa (ZnO:F/SiOx) dentro de la misma para los diferentes tipos de contacto superior (FTO, ITO, TOI y Au) en la heteroestructura. Se realizaron 3 mediciones: pristina, en oscuridad y aplicando luz blanca. Los resultados obtenidos de las mediciones I-V se muestran en escala semilogarítmica, presentando 3 curvas: curva pristina, curva en oscuridad y la curva con luz blanca. Para conformar estas curvas se realizó un barrido de 0 a 10 V y de 0 a -10 V, con un paso de voltaje de 0.005 V.

La Figura 6.1 muestra el arreglo esquemático de la conexión eléctrica usada para realizar las mediciones I-V de la heteroestructura con contacto superior de FTO.

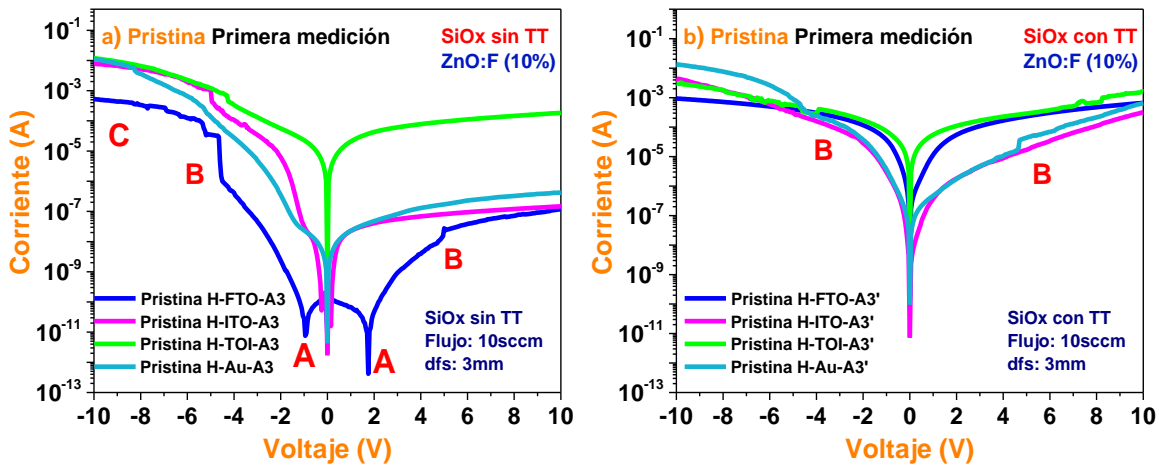


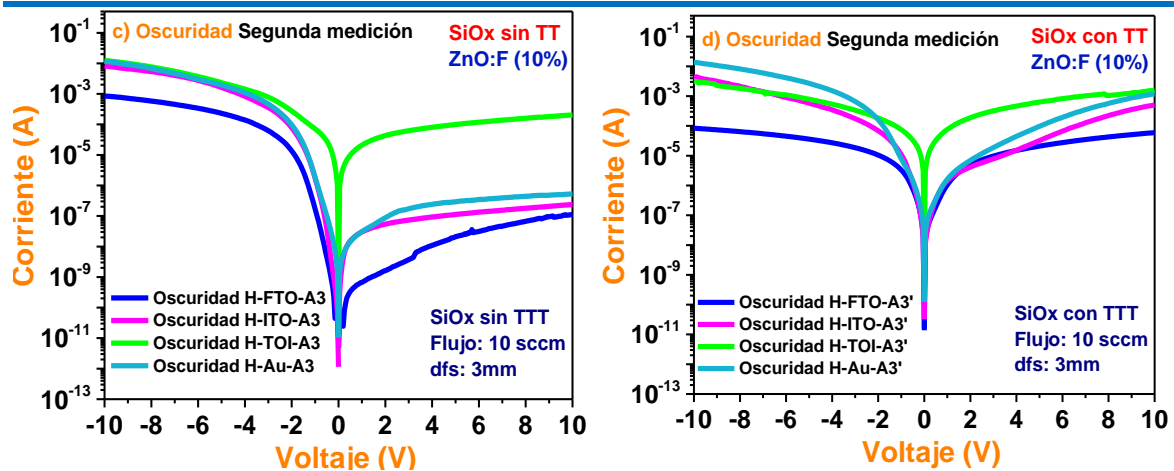
**Figura 6.1.1.** Conexión eléctrica utilizada para las mediciones I-V de la heteroestructura conformada por películas de FTO/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au.

Esta misma configuración eléctrica se utilizó en las heteroestructuras con contacto superior de ITO, TOI y Au (ITO/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, TOI/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, Au/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au).

## 6.2 MEDICIÓN PRISTINA Y EN OSCURIDAD

La primera medición que se realiza a las estructuras se le conoce como *pristina*, es una medición virgen que no ha tenido contacto anterior con ninguna medición eléctrica. En la Figura 6.2.1 se presenta la medición *pristina* y la segunda medición en completa oscuridad.





**Figura 6.2.1.** Medición I-V pristina (primera medición) y segunda medición en oscuridad de las heteroestructuras H-FTO-A3, H-ITO-A3, H-TOI-A3, H-Au-A3. La película de SiOx es sin y con TT y la película de ZnO:F (10%).

La medición pristina presenta diversos efectos en la corriente los cuales están marcado como A, B y C. La letra A nos muestra que el punto de más baja corriente no se encuentra a cero volts como normalmente se esperarías, los defectos existentes en la interfaz FTO/ZnO:F, o en la interfaz ZnO:F/SiOx o en la interfaz SiOx/Si-p pueden conducir a este fenómeno donde bajo el campo eléctrico externo aplicado, los electrones y huecos se mueven hacia la interfaz donde se acumulan siendo capturados por los estados energéticos inducidos por defectos entre las interfaces lo que da lugar a un campo eléctrico interconstruido que se opone al campo eléctrico externo, debido a esto, es razonable que se necesite un voltaje adicional para compensar el mismo [1, 2].

La letra B nos muestra un comportamiento eléctrico que se ha reportado como bloqueo coulombico, donde atribuyen su origen a la formación de una configuración de atrapamiento electrónico con el potencial eléctrico, donde la carga atrapada bloquea la conducción eléctrica [3], sin embargo en otros trabajos, específicamente de aquellos enfocados al estudio del comportamiento de memoria de conmutación resistiva presente en el SiOx atribuyen este comportamiento a un proceso de formación de caminos conductivos es decir; una vez alcanzada la formación del camino conductivo se conserva el estado de resistencia preestablecido, por tanto las mediciones subsecuentes tendrán el mismo comportamiento siempre que no se conmute a un estado de alta resistencia [4-11]. La letra C nos muestra que el nivel de corriente alcanzado a los 10 V. El comportamiento de la curva pristina mostrada en la Figura 6.2.1 a) se presentó en la mayoría de las heteroestructuras donde se observa cierta resistencia al flujo de la corriente como se mencionó anteriormente, en estas heteroestructuras la capa SiOx no tiene tratamiento térmico. Por

otro lado, cuando las heteroestructuras tienen la película de SiOx con tratamiento térmico la curva pristina muestra una buena conductividad como se observa en la Figura 6.2.1 b). En la Figura 6.2.1 c) y d) se observa que al medir por segunda vez la heteroestructura la curva I-V en oscuridad presenta un comportamiento diferente al de las prístinas, además las curvas en oscuridad con películas de SiOx con TT presentan un comportamiento similar.

## **6.3 MECANISMOS DE CONDUCCIÓN PRESENTES EN LAS HETEROESTRUCTURAS**

Entre los mecanismos de conducción que se están investigando, algunos dependen de las propiedades eléctricas en el contacto electrodo-dieléctrico. Estos mecanismos de conducción se denominan mecanismos de conducción limitados por electrodos o mecanismos de conducción limitados por inyección. Hay otros mecanismos de conducción que dependen únicamente de las propiedades del propio dieléctrico. Estos mecanismos de conducción se denominan mecanismos de conducción limitados por volumen o mecanismos de conducción limitados por transporte. Los métodos para distinguir estos mecanismos de conducción son esenciales porque existen varios mecanismos de conducción que pueden contribuir conjuntamente a la conducción de la corriente a través de la película dieléctrica. Dado que varios mecanismos de conducción dependen de la temperatura de diferentes maneras, la medición de las corrientes de conducción dependientes de la temperatura puede proporcionarnos una forma útil de conocer la constitución de las corrientes de conducción.

Como se mencionó en el capítulo 2 los mecanismos de conducción limitados por electrodos incluyen: Emisión Schottky o termoiónica, Tuneleo de Fowler-Nordheim, Tuneleo directo y Emisión de campo termoiónico. Los mecanismos de conducción de volumen limitado incluyen: Emisión de Poole-Frenkel, conducción de salto (hopping), conducción óhmica y conducción con carga espacial limitada (SCLC) principalmente [18, 21].

### **6.3.1 Procedimiento para graficar los mecanismos de conducción**

Para obtener estos mecanismos de conducción de forma gráfica es necesario conocer la función de proporcionalidad directa, la cual es toda aquella en la que la variable dependiente (y) se obtiene multiplicando la independiente (x) por un valor constante. Es decir, necesitamos expresar la variable y (J) en función de la variable x (E) multiplicada por un valor constante. Este tipo de expresión es

llamada función lineal y es de la forma:  $y = m \cdot x$ , es decir necesitamos expresar la variable y (J) en función de la variable x (E) multiplicada por un valor constante [13].

A continuación, se muestra la metodología para graficar los datos experimentales de las heteroestructuras con el fin de obtener los mecanismos de conducción presentes en ellas. Este desarrollo se muestra con el cálculo de la emisión de Schottky.

### Paso 1

El mecanismo de conducción Schottky que define la corriente regida por este mecanismo es:

$$J_{SE} = \frac{4\pi q m^* (kT^2)}{h^3} \exp \left[ \frac{-q(\phi_B \sqrt{qE/4\pi\epsilon}}{kT} - B) \right]$$

Para graficar este mecanismo se hace uso de la corriente de proporcionalidad de Schottky que es:

$$J_{SE} \propto T^2 \exp \left( A \frac{\sqrt{E}}{T} - B \right)$$

Donde A y B son valores constantes.

### Paso 2

Ahora se expresa esta proporcionalidad en la forma de la ecuación de la línea recta y desarrollándola algebraicamente se obtiene:

$$y = \text{Ln} \left( \frac{J_{SE}}{T^2} \right); \quad m = \frac{A}{T}; \quad x = \sqrt{E}$$

### Paso 3

Se grafica el eje y junto con el eje x de la siguiente manera:

$$y = \text{Ln} \left( \frac{J_{SE}}{T^2} \right) \text{ vs } x = \sqrt{E},$$

Si se observa en la gráfica que se cumple la linealidad entonces se está cumpliendo la relación establecida para el mecanismo de conducción Schottky.

De igual manera se sigue este mismo procedimiento para los diferentes mecanismos de conducción mencionados anteriormente [18].

En la Tabla 1 se muestra la ecuación de densidad de corriente y función de proporcionalidad directa de los diferentes mecanismos de conducción [18].

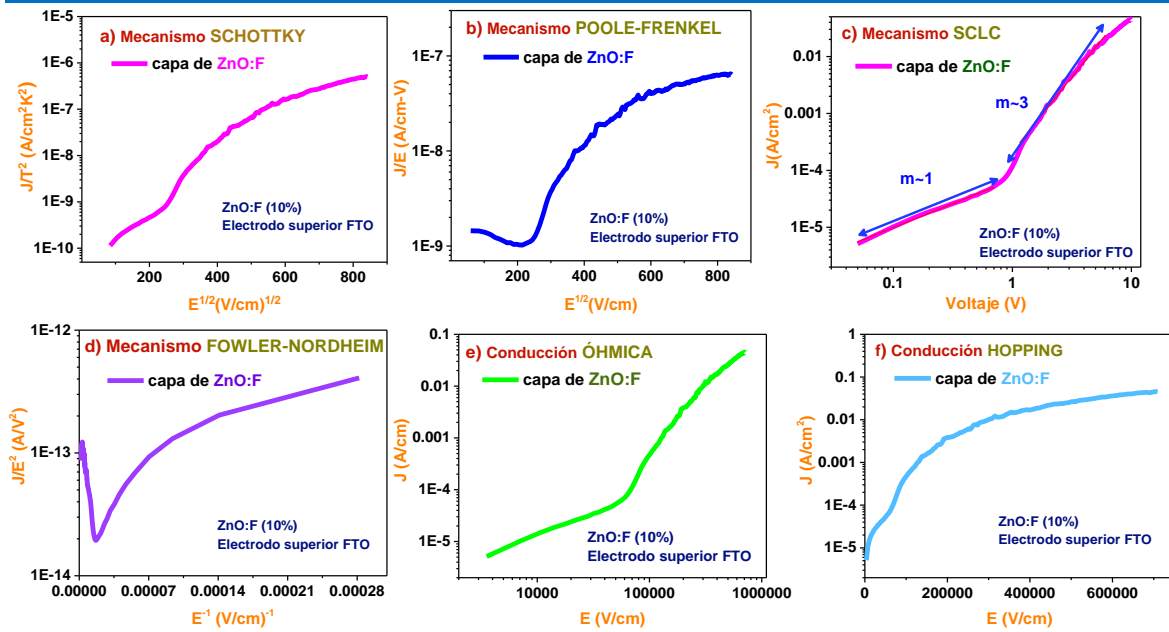
**Table 1.** Expression and field/temperature dependency of typical conduction mechanism in dielectric film.

Conduction Mechanism	Current Density Expression	Electric Field and Temperature Dependency <sup>b</sup>
Schottky Emission	$J_{SE} = \frac{4\pi q m^* (kT)^2}{h^3} \exp\left[\frac{-q(\Phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon})}{kT}\right]$	$J_{SE} \propto T^2 \exp\left(A \frac{\sqrt{E}}{T} - B\right)$
Fowler-Nordheim (F-N) Tunneling	$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \phi_B} E^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_B^{3/2}\right)$	$J_{FN} \propto E^2 \exp\left(\frac{-A}{E}\right)$
Direct Tunneling	$J_{DT} \approx \exp\left\{\frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} (m^* \phi_B)^{1/2} \kappa \cdot t_{ox,eq}\right\}$	$J_{DT} \propto \exp(-A \cdot \kappa t_{ox,eq})$
Poole-Frenkel (P-F) Emission	$J_{PF} = q\mu N_c E \exp\left[\frac{-q(\Phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT}\right]$	$J_{PF} \propto E \cdot \exp\left(A \frac{\sqrt{E}}{T} - B\right)$
Space-charge-limited Conduction (SCLC) <sup>a</sup>	$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3}$	$J_{SCLC} \propto E^2$
Ionic Conduction	$J_{ionic} \propto \frac{E}{T} \exp\left\{\frac{-\Delta G^*}{kT}\right\}$	$J_{ionic} \propto \frac{E}{T} \exp\left(\frac{-A}{T}\right)$
Ohmic Conduction	$J_{ohmic} = \sigma E = q\mu N_c E \exp\left[\frac{-(E_c - E_f)}{kT}\right]$	$J_{ohmic} \propto E \cdot \exp\left(\frac{-A}{T}\right)$
Nearest Neighbor Hopping (NNH)	$J_{NNH} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right) \cdot E$	$J_{NNH} \propto E \cdot \exp\left(\frac{-A}{T}\right)$
Variable-range Hopping (VRH)	$J_{VRH} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot E$	$J_{VRH} \propto E \cdot \exp\left(\frac{-A}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$
Trap-assisted Tunneling (TAT)	$J_{TAT} = A \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_T^{3/2}\right)$	$J_{TAT} \propto \exp\left(\frac{-A}{E}\right)$

<sup>a</sup> High field only, low field follows Ohm's Law; <sup>b</sup> A & B are constants.

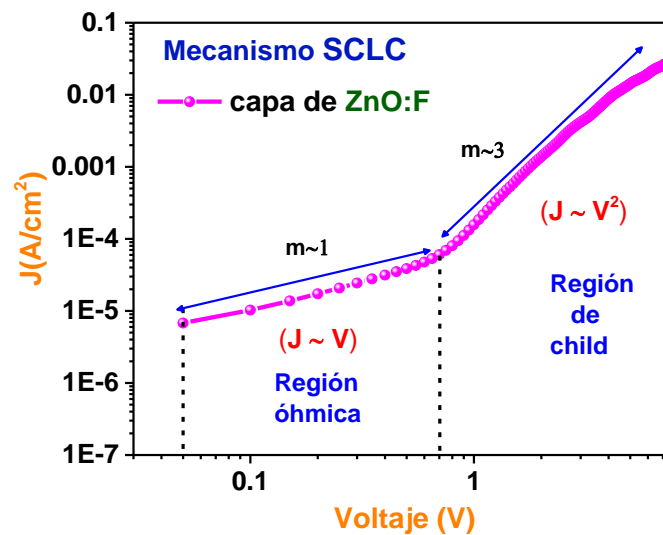
### 6.3.2 Cálculo de los mecanismos de conducción de las heteroestructuras con monocapas de ZnO:F y bicapas de ZnO:F/SiOx sin TT y bicapas de ZnO:F/SiOx con TT

Mediante el método anterior se graficaron los resultados experimentales obteniendo las graficas de las curvas de conducción de Schottky, Poole-Frenkel, SCLC, Fowler-Nordheim, Óhmica y Hopping con el objetivo de identificar el mecanismo de conducción que más se ajusta a nuestros resultados, los cuales se muestran Figura 6.3.1.



**Figura 6.3.1.** Grafica para identificar los posibles mecanismos de conducción en la estructura formada por la capa activa ZnO:F (10%), con electrodo superior de FTO.

Se observó en la figura anterior que el mecanismo de conducción que más se ajusta es el SCLC, este resultado se muestra en la Figura 6.3.2.



**Figura 6.3.2.** Mecanismo de conducción SCLC que se ajusta a la estructura con monocapa de ZnO:F y contacto superior de FTO.

Este mecanismo de conducción SCLC está delimitada por 3 regiones: la región ohmica ( $J_{ohm} \propto V$ ), el límite del llenado de trampas (traps-filled limit, TFL) en corriente ( $J_{TFL} \propto V^2$ ), y la ley de child ( $J_{child} \propto V^2$ ) [20, 21].

En la Figura 6.3.3 se muestra una curva típica  $J$ - $V$  en log-log de la conducción SCLC donde  $V_{tr}$  y  $V_{TFL}$  son el voltaje de transición a la desviación de la ley de ohm y la curva TFL.

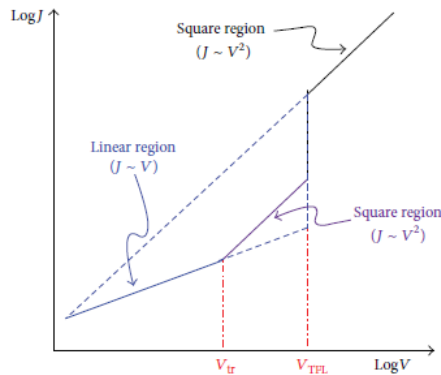
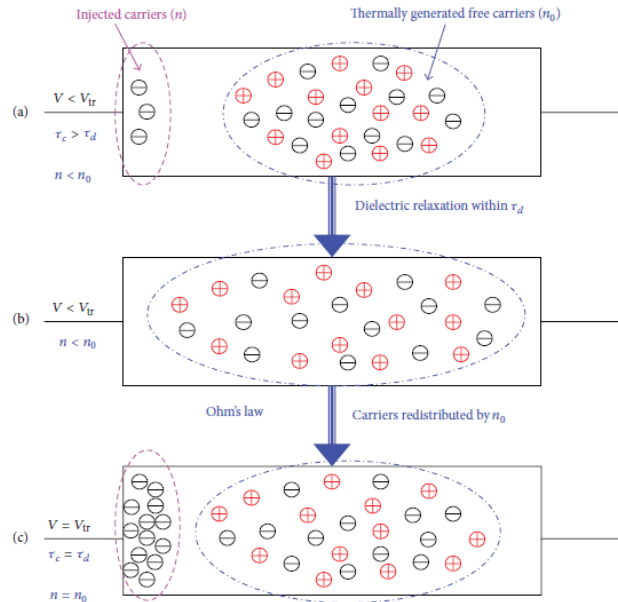


Figura 6.3.3. Curva típica ( $J$ - $V$ ) de la conducción SCLC [21].

Se observa que bajos voltajes aplicados ( $V < V_{tr}$ ), las características  $J$ - $V$  siguieron la ley de Ohm, lo que implica que la densidad de los portadores libres generados térmicamente ( $n_0$ ) dentro de las películas es mayor que los portadores inyectados. Este modo óhmico tiene lugar en el estado eléctricamente casi neutro correspondiente a la situación en la que los centros de trampa parcial se llenan con una inyección débil. Cuando la transición de la región óhmica a la región limitada por carga espacial, el tiempo de tránsito del portador ( $t_c$ ) en  $V_{tr}$  (el voltaje mínimo requerido para la transición) se vuelve igual al tiempo de relajación dieléctrica ( $td$ ). El inicio de la desviación de la ley de Ohm o el inicio de la conducción SCL tiene lugar cuando el voltaje aplicado alcanza el valor de  $V_{tr}$ . En consecuencia,  $t_c \cong td$  se puede extraer en el punto de transición  $V_{tr}$ . Si el voltaje aplicado  $V$  es menor que  $V_{tr}$ , entonces el tiempo de tránsito del portador ( $t_c$ ) es mayor que el tiempo de relajación dieléctrica ( $rd$ ). Esto implica que la densidad de portadores inyectados ( $n$ ) es pequeña en comparación con  $n_0$  y que los portadores inyectados se redistribuirán con una tendencia a mantener internamente la neutralidad de carga eléctrica en un tiempo comparable a  $rd$ . En consecuencia, los portadores inyectados no tienen posibilidad de viajar a través del aislante. La redistribución de la carga se conoce como relajación dieléctrica. El comportamiento óhmico se puede observar solo después de que estos portadores de carga espacial quedan atrapados. La Figura 6.4.4 muestra los

diagramas esquemáticos de distribuciones de portadores en película dieléctrica en mecanismo SCLC bajo las condiciones de (a) inyección muy débil ( $V < V_{tr}$ ,  $n < n_0$ ,  $tc > rd$ ), (b) relajación dieléctrica y redistribución de portadores, y (c) inyección débil en  $V_{tr}$  ( $V = V_{tr}$ ,  $n = n_0$ ,  $tc = rd$ ) [21].

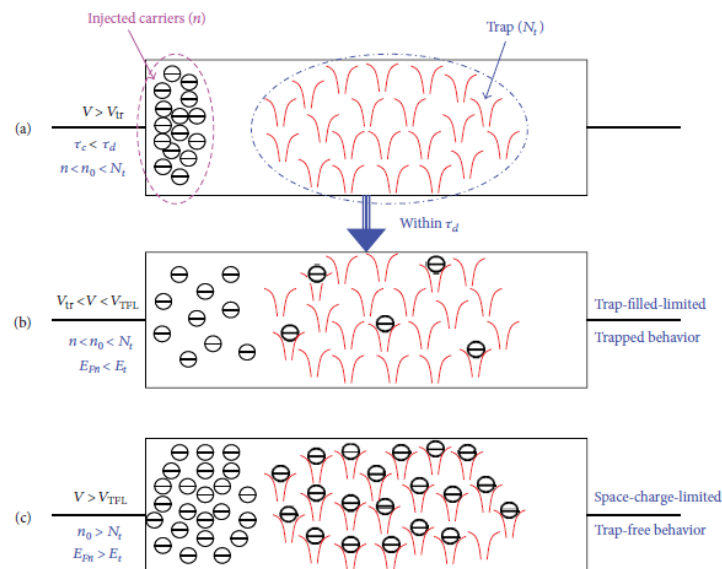


**Figura 6.3.4.** Distribución de portadores en película dieléctrica bajo inyección débil de portadores ( $V \leq V_{tr}$ ) en conducción con carga espacial limitada. (a) inyección muy débil, (b) relajación dieléctrica y redistribución de portadores, y (c) inyección débil.

En el caso de una inyección fuerte, las trampas se llenan y aparece una carga espacial. Cuando  $V > V_{tr}$  y  $tc \sim rd$  o  $tc < rd$ , los portadores en exceso inyectados dominan el portador generado térmicamente ya que el tiempo de tránsito del portador inyectado es demasiado corto para que su carga sea relajada por los portadores generados térmicamente. Se observa que para  $V < V_{tr}$ ,  $tc$  aumenta al disminuir  $V$ , pero  $rd$  permanece casi constante, mientras que para  $V > V_{tr}$ ,  $tc$  disminuye al aumentar  $V$  y  $rd$  también disminuye al aumentar  $V$  ya que el aumento en  $V$  causa un aumento en densidad de portador libre en el dieléctrico. El aumento del voltaje aplicado puede aumentar la densidad de portadores libres resultante de la inyección a un valor tal que el nivel de Fermi ( $EF_n$ ) se mueva por encima del nivel de atrapamiento de electrones ( $Et$ ). El límite de trampa llena (TFL) es la condición para la transición de las características  $J$ - $V$  atrapadas a las características  $J$ - $V$  sin trampas. Se puede imaginar que después de que se llenen todas las trampas, los portadores posteriormente inyectados podrán moverse libremente en las películas dieléctricas, de modo que en el voltaje subumbral ( $V_{TFL}$ ) para establecer esta transición, la corriente saltará rápidamente desde su valor limitado de trampa

baja a una corriente SCLC alta sin trampa.  $V_{TFL}$  se define como el voltaje requerido para llenar las trampas o, en otras palabras, como el voltaje al que el nivel de Fermi ( $EFn$ ) pasa a través de  $Et$  [21].

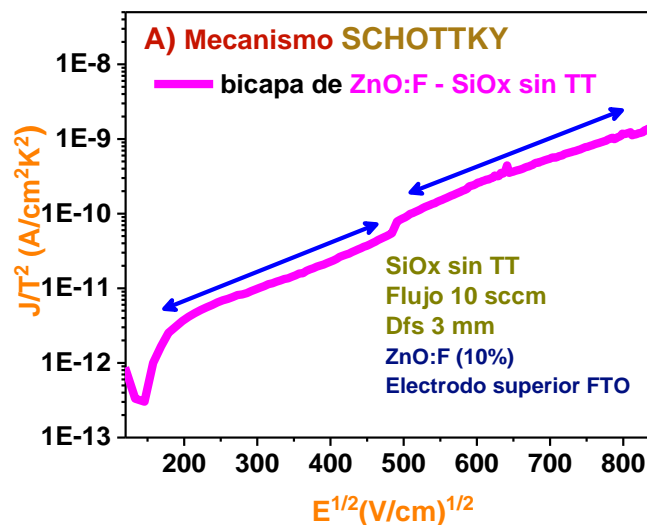
En el caso de una inyección muy fuerte, todas las trampas se llenan y la conducción se convierte en la carga espacial limitada (ley de Child). Por lo tanto, se acumula una capa de carga espacial en el dieléctrico y el campo eléctrico ya no puede considerarse constante. Mientras que el voltaje de polarización alcanza  $V_{TFL}$  en el modo de inyección fuerte, las trampas se saturan gradualmente, lo que significa que el nivel de Fermi se acerca a la parte inferior de la banda de conducción. Esto da como resultado un fuerte aumento del número de electrones libres, lo que explica el aumento de la corriente para  $V=V_{TFL}$ . Para el voltaje  $>V_{TFL}$ , la corriente está completamente controlada por la carga espacial, lo que limita la inyección adicional de portadores libres en el dieléctrico. La dependencia de la ley cuadrada de la corriente ( $J \sim V^2$ ) es la consecuencia de la corriente controlada por carga espacial. La Figura 6.4.5 muestra los diagramas esquemáticos de las distribuciones de portadores y trampas en la película dieléctrica en el mecanismo SCLC bajo las condiciones de (a) inyección fuerte ( $V > V_{tr}$ ,  $n < n_0 < N_t$ ,  $tc < rd$ ), (b) conducción limitada llena de trampas ( $V_{tr} < V < V_{TFL}$ ,  $n < n_0 < N_t$ ,  $EFn < Et$ ): comportamiento atrapado, parte de trampas están llenas y (c) conducción limitada por carga espacial ( $V > V_{TFL}$ ,  $n_0 > N_t$ ,  $EFn > Et$ ): comportamiento sin trampas, todas las trampas están llenas [21].



**Figura 6.3.5.** Distribución de portadores en película dieléctrica bajo inyección fuerte De portadores ( $V > V_{tr}$ ) en conducción con carga espacial limitada. (a) Inyección fuerte, (b) limitada llena de trampa y (c) carga espacial limitada.

A partir de la figura 6.3.5, se establecen ciertas consideraciones sobre el comportamiento de la corriente SCLC. Para un nivel de voltaje bajo, se obtiene una pendiente aproximadamente a 1, lo que sugiere un comportamiento óhmico (la densidad de portadores de carga inyectados es despreciable en torno a la densidad de portadores intrínsecos). Si el material está o no libre de trampas, a partir de un cierto valor de voltaje se presentará una pendiente aproximadamente a 3, lo que sugiere la presencia de carga espacial limitada (las cargas inyectadas se acumulan en el material, la corriente es controlada por carga espacial).

Otro de los mecanismos de conducción que se encontró fue el mecanismo de Schottky. Graficando el logaritmo natural de la densidad de corriente, contra la raíz cuadrada del campo eléctrico externo, se observa que se obtiene una línea recta, por lo tanto, la inyección de electrones puede ser descrita por la conducción de Schottky, este resultado se muestra en la Figura 6.3.6.



**Figura 6.3.6.** Mecanismo de conducción Schottky presente en la heteroestructura formada por las bicapas activas de ZnO:F (10%) y películas de SiOx sin TT crecidas con flujo de hidrógeno de 10 sccm y dfs de 3 mm por HFCVD, con electrodo superior de FTO.

El mecanismo de conducción de Schottky se presenta en la interfaz de la unión entre el ZnO:F y el SiOx. En este mecanismo se considera que el abatimiento de la barrera de potencial es producto del campo eléctrico aplicado, la Figura 6.3.7 es un esquema que representa la manera en cómo un electrón supera la barrera de potencial ( $\phi_0$ ) para ser inyectado a la película.

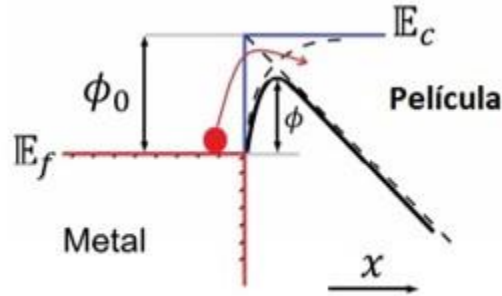
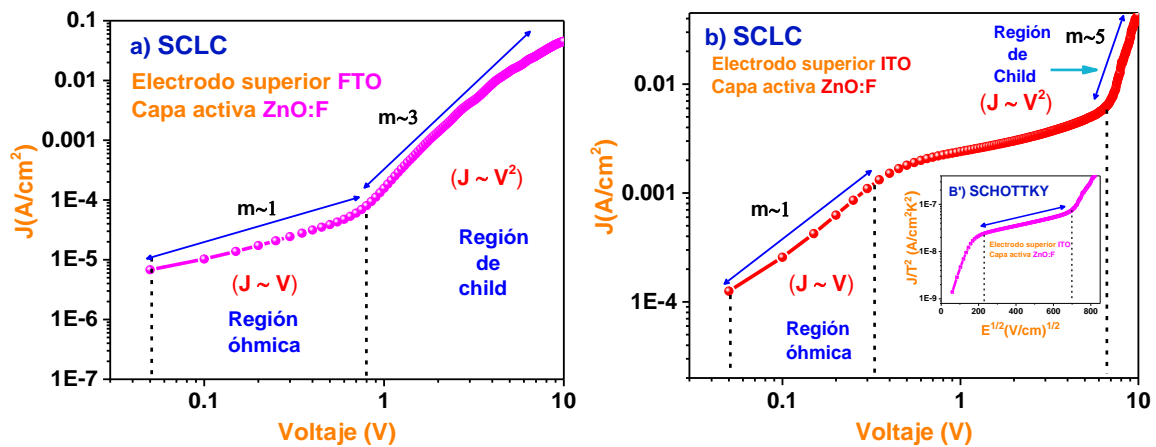
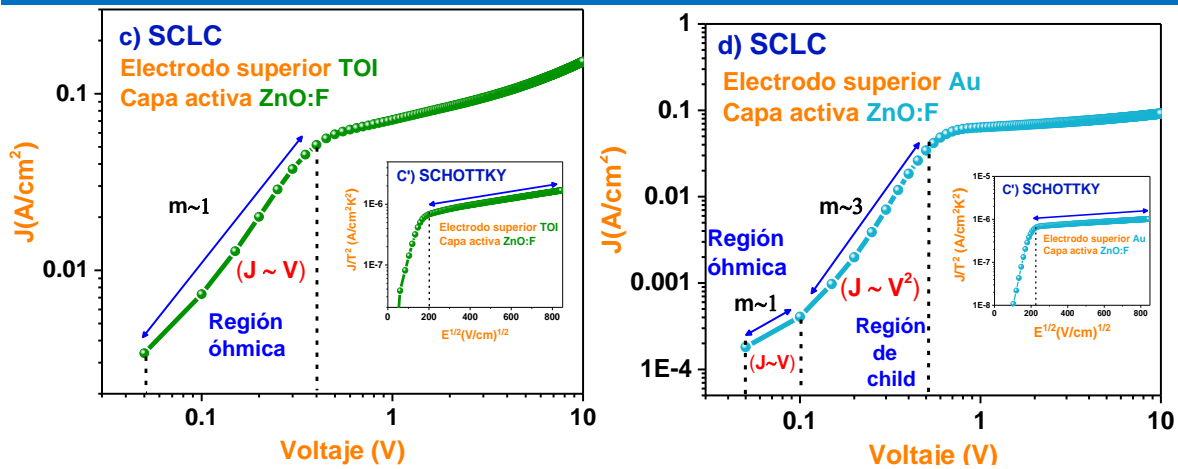


Figura 6.3.7. Esquema del mecanismo de conducción Schottky [26].

### 6.3.3 Comparación por tipo de contacto superior de los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras con monocapa de ZnO:F

Los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras con monocapa de ZnO:F y los diferentes contactos superiores: FTO, ITO, TOI y Au se muestran en la Figura 6.3.8. donde se puede observar que todos presentan la conducción SCLC a voltajes menores a 1 volt, mientras que, en el caso del ITO, TOI y Au a voltajes mayores a 1 la conducción cambia a Schottky.

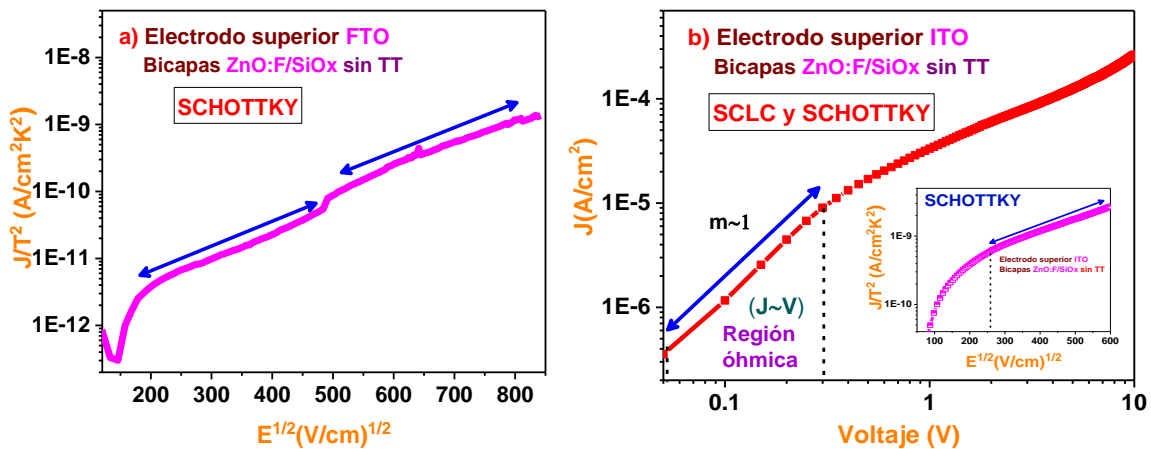


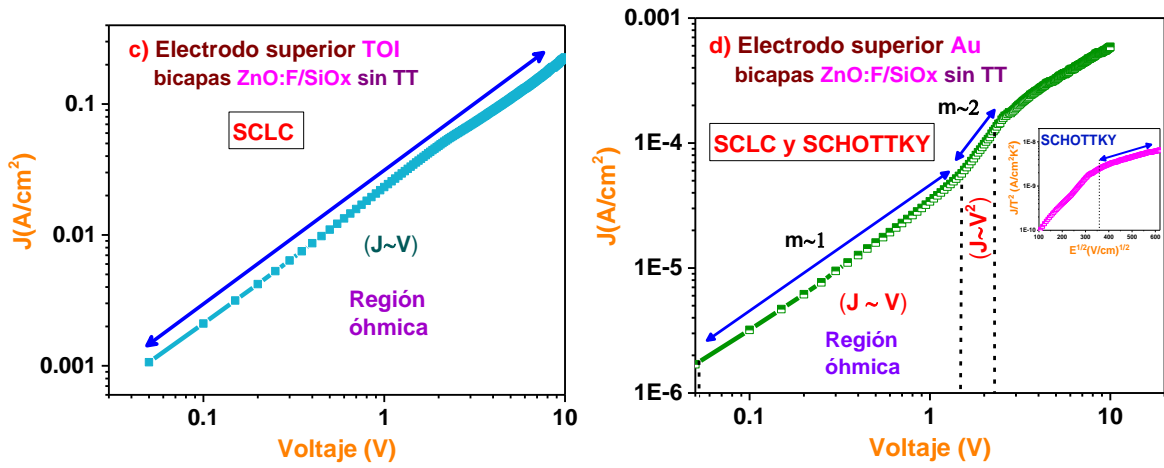


**Figura 6.3.8.** Mecanismo de conducción SCLC y Schottky presentes en heteroestructuras con capa activa de ZnO:F (10%) y contacto superior de FTO, ITO, TOI y Au.

### 6.3.4 Comparación por tipo de contacto superior de los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx sin TT

Los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx sin TT y los diferentes contactos superiores: FTO, ITO y Au se muestran en la Figura 6.3.9. donde se puede observar para el caso del contacto con FTO la conducción cambia de SCLC de la monocapa a conducción Schottky con las bicapas, en el caso del ITO su conducción es completamente por SCLC para ITO y Au presentan los dos mecanismos de SCLC a voltajes menores a 1 volt y a voltajes mayores a 1 la conducción cambia a Schottky.

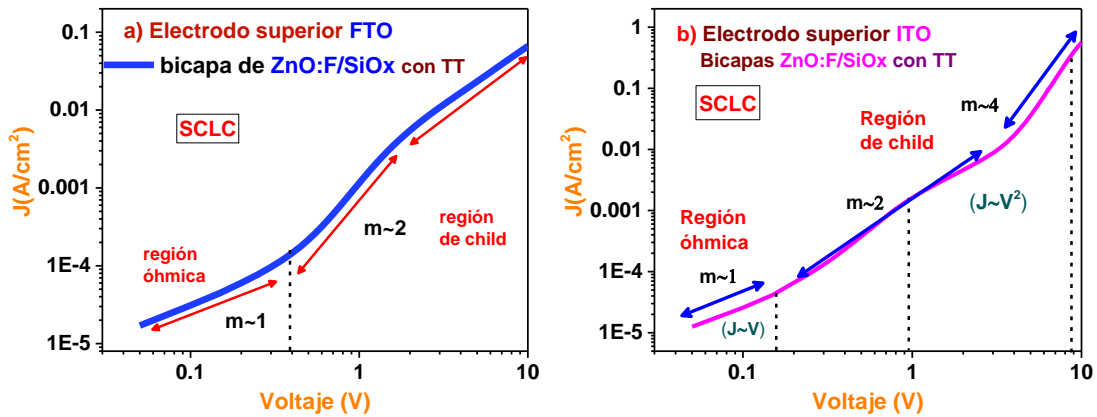


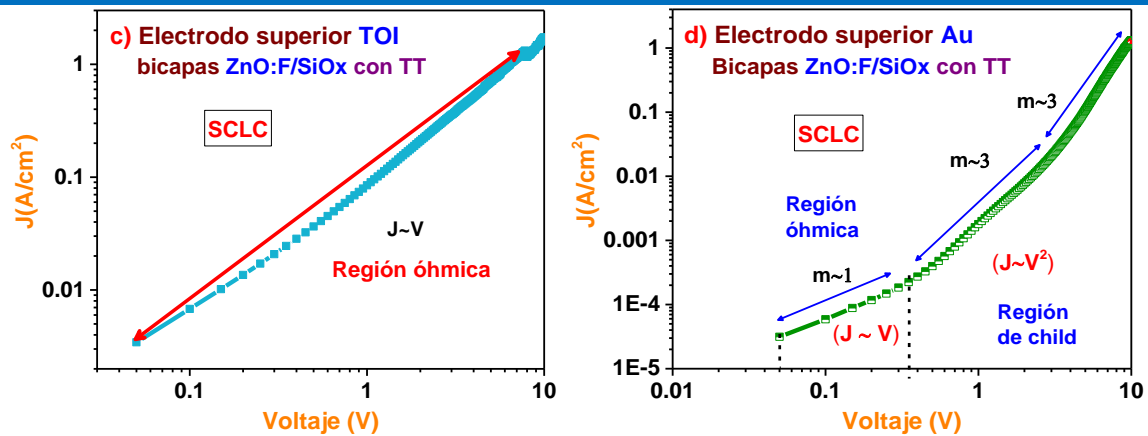


**Figura 6.3.9.** Mecanismo de conducción SCLC y Schottky presentes en heteroestructuras con bicapas activas de ZnO:F (10%) y SiOx sin TT usando contacto superior de FTO, ITO, TOI y Au.

### 6.3.5 Comparación por tipo de contacto superior de los mecanismos de conducción presentes en las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx con TT

El mecanismo de conducción presente en las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx con TT y los diferentes contactos superiores: FTO, ITO y Au se muestran en la Figura 6.3.10. donde se puede observar que todos presentan únicamente la conducción SCLC.





**Figura 6.3.10.** Mecanismo de conducción SCLC presente en heteroestructuras con bicapas activas de ZnO:F (10%) y SiOx con TT usando contacto superior de FTO, ITO, TOI y Au.

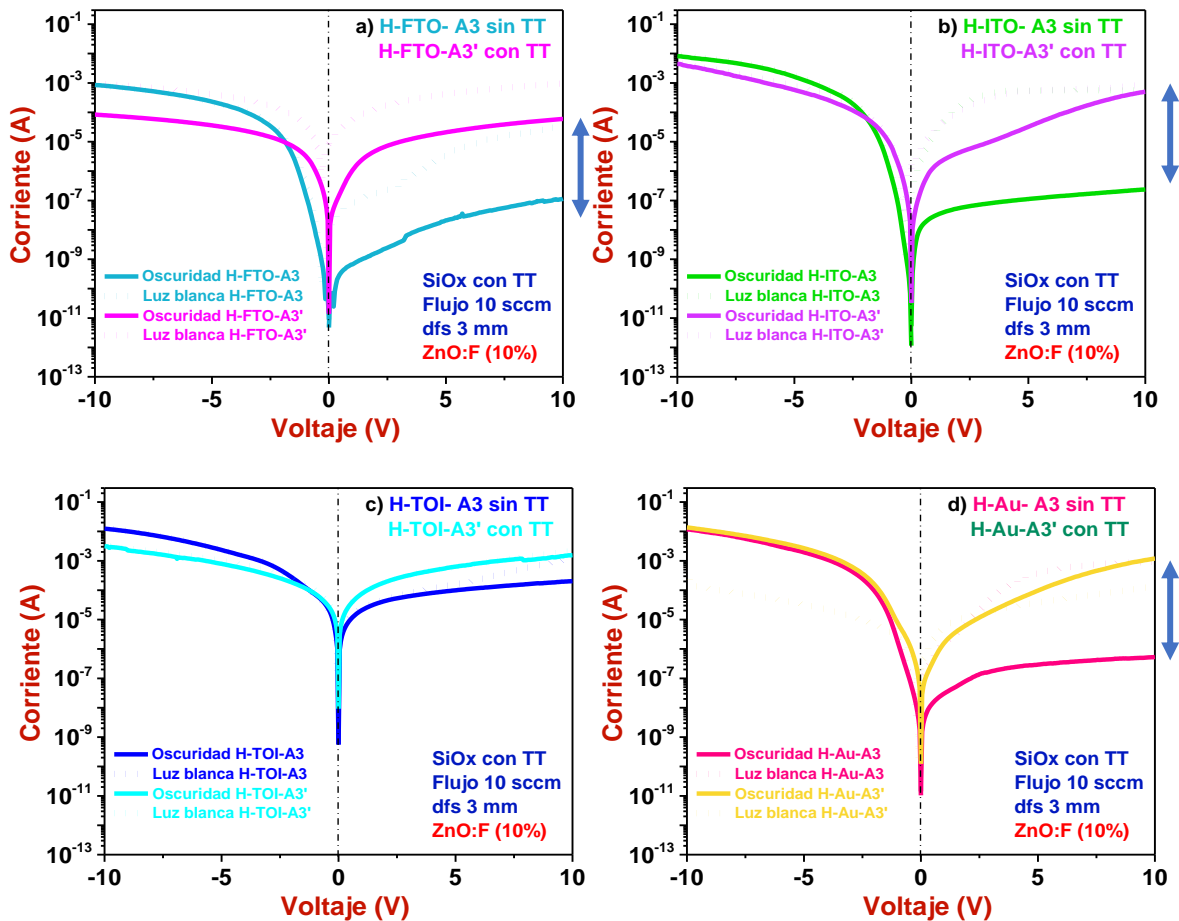
En conclusión, cuando las estructuras tienen como capa activa películas de ZnO:F la conducción fue la SCLC donde las características siguieron la ley de ohm a bajos voltajes ( $V < 0.5$  V) lo que implica que la densidad de los portadores libres generados térmicamente dentro de las películas es mayor que los portadores inyectados, a voltajes mayores a 0.5 volt la conducción es la emisión de Schottky producto del campo eléctrico aplicado [26]. Cuando las heteroestructuras tienen como bicapas películas de ZnO:F y SiOx sin TT la conducción es la emisión de SCLC y Schottky y para las heteroestructuras que tienen como bicapas películas de ZnO:F y SiOx con TT la conducción que se ajustó fue únicamente la SCLC [27-28].

## 6.4 GENERACIÓN DE FOTOCORRIENTE Y FOTOVOLTAJE EN LAS HETEROESTRUCTURAS

### 6.4.1 Medición I-V en oscuridad y con luz blanca

La Figura 6.4.1 muestra la forma I-V de las curvas de corriente para las heteroestructuras tipo TCO-SOS y M-SOS (la película de SiOx sin y con TT). Cuando se aplica un voltaje positivo, las heteroestructuras sin TT térmico exhiben un aumento importante en la corriente cuando la luz penetra dentro de la estructura con respecto a la corriente en condiciones de oscuridad, esta región de voltaje tiene el comportamiento tanto a la región de agotamiento como a la de inversión de una estructura de tipo p-MOS, dicha región se caracteriza por una marcada disminución de la población de huecos que genera una pequeña región de carga espacial en la superficie del semiconductor, simultáneamente, la población de portadores minoritarios (electrones) aumenta fuertemente y se

confina en una región ultradelgada (capa de inversión) en la superficie del semiconductor y se mantiene mediante la intensidad de voltaje positivo [12, 13].



**Figura 6.4.1.** Mediciones I-V obtenidas de las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F al 10% y SiOx sin y con TT usando contactos superiores de FTO, ITO, TOI, y Au.

Por otro lado, el flujo de fotones de la luz incidente genera los pares fotoelectrón-hueco cuyos electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia se mueven en direcciones opuestas debido al campo eléctrico efectivo presente en la interfaz SiOx/Si-p tal campo es el resultado de la superposición del campo de la región espacial y el campo externo generado por el voltaje positivo. Los electrones fotogenerados provocan una fotocorriente que se agrega a la corriente de inyección adaptada por la población minoritaria de electrones.

Para el caso de polarización negativa, se observa una alta corriente de inyección que se debe principalmente a que se ha alcanzado la región de acumulación, donde se acumulan los portadores mayoritarios (huecos) formando una alta población de portadores de carga positiva en la superficie

del semiconductor como consecuencia del campo eléctrico aplicado y hay un mayor flujo de corriente a través de la heteroestructura, en esta región de polarización el exceso de portador generado por los pares electrón-hueco fotogenerados no contribuye sustancialmente a la corriente eléctrica neta, por lo que no hay fotocorriente significativa por excitación de la luz [12,1 3].

En las gráficas a y b correspondientes a las heteroestructuras con contacto superior de FTO e ITO el aporte de corriente fotogenerada es más notable en comparación con las heteroestructuras c y d que corresponden a las que tienen contacto superior de TOI y Au. Esta diferencia podría deberse a que la capa de ZnO:F que se encuentra como capa intermedia entre el SiOx y el FTO e ITO, se acople mejor a estos materiales, no obstante, es necesario realizar mediciones de SEM para asegurar lo anterior.

#### 6.4.2 Fotogeneración de corriente y voltaje de heteroestructuras con monocapa de ZnO:F, bicapas de ZnO:F/SiOx sin TT y bicapas de ZnO:F/SiOx con TT, usando contactos superiores de FTO, ITO, TOI y Au

Para observar la aportación de cada capa activa de ZnO:F y SiOx al efecto fotovoltaico en la heteroestructura, se realizaron mediciones I-V en oscuridad y con luz blanca, en primer lugar, cuando la estructura sólo tiene una monocapa de ZnO:F, después se midieron las heteroestructuras con las bicapas de ZnO:F/SiOx sin y con TT.

A continuación, se presentan las mediciones I-V de las estructuras con la monocapa de ZnO:F comparándolas con las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F y SiOx, con el objetivo de observar la diferencia entre ellas en la fotogeneración de corriente y voltaje al aplicar luz blanca, de este modo se podrá se poder enfatizar la importancia de la capa de SiOx en las propiedades eléctricas de la heteroestructura y observar cual tipo de contacto superior favorece el resultado fotovoltaico.

En la Figura 6.4.2 se muestran las mediciones I-V de los resultados experimentales de las estructuras con una monocapa de ZnO:F sin la película de SiOx, y de las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F y SiOx sin y con TT (A3 y A3' respectivamente), usando los 4 contactos superiores de FTO, ITO, TOI y Au.

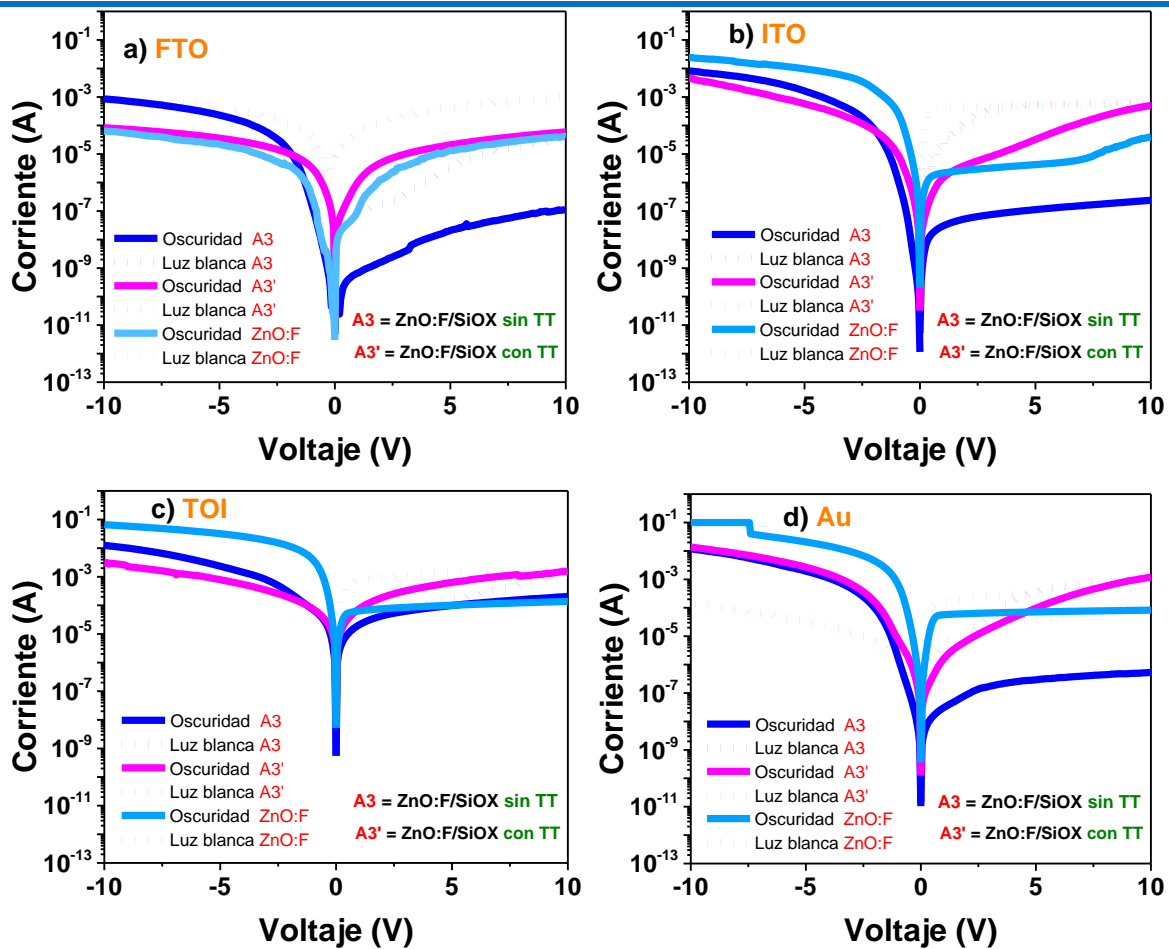
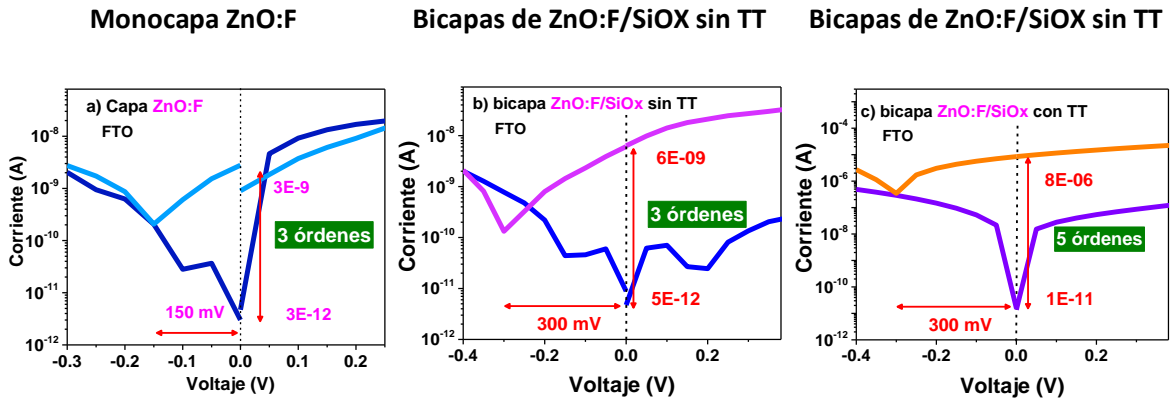


Figura 6.4.2. Comparación de las curvas I-V en oscuridad y con luz blanca de la heteroestructuras con monocapas ZnO:F y bicapas ZnO:F/SiOx sin y con TT y contactos superiores de FTO, ITO, TOI y Au.

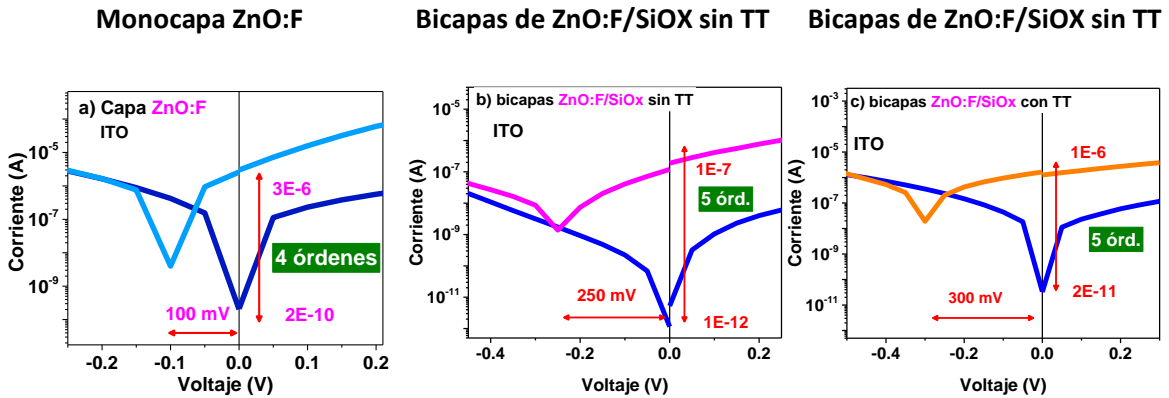
Para decir que la heteroestructura está generando un voltaje y una corriente sin la necesidad de aplicar polarización externa, se debe observar en la curva I-V un incremento al incidir luz con respecto de la curva de oscuridad en 0 volts, al igual que un voltaje en 0 amperes. Esto indicaría que la heteroestructura responde a la luz generando voltaje y corriente, es decir que el efecto de fotogeneración de corriente y voltaje se puede dar sin aplicar un voltaje de polarización externo.

En la Figura 6.4.3 que es una ampliación de la Figura 6.4.2 se observa la existencia del efecto fotovoltaico en 0 volts. En esta Figura podemos apreciar los incrementos en el voltaje y la corriente que se presentan tanto en las estructuras con monocapa, así como en las heteroestructuras con bicapas. En la Figura 6.4.3 se muestran los resultados I-V clasificados por tipo de contacto superior.

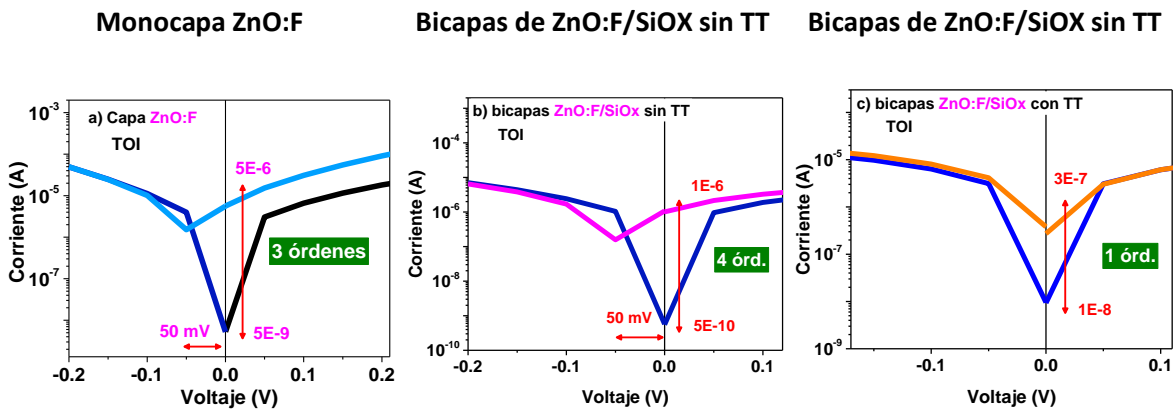
### 6.4.3 Fotoconducción y fotovoltaaje en las heteroestructuras con contacto superior de FTO



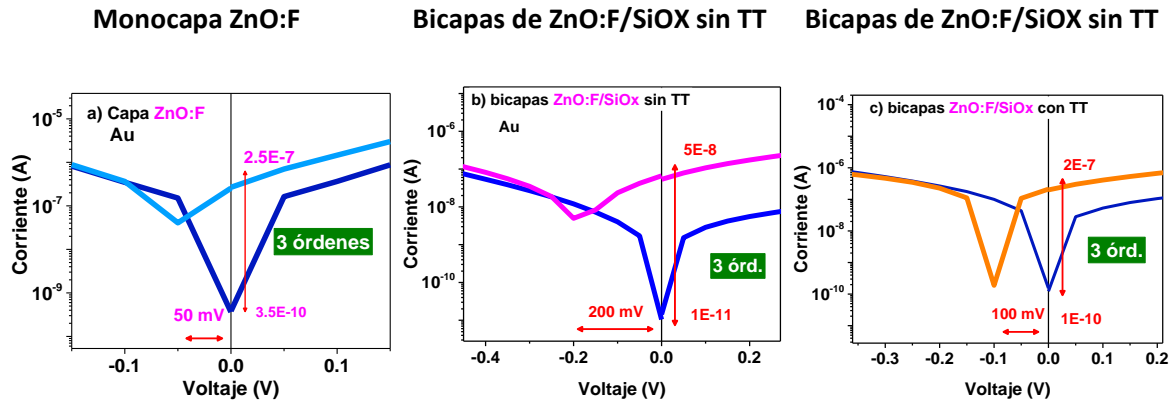
### 6.4.4 Fotoconducción y fotovoltaaje en las heteroestructuras con contacto superior de ITO



### 6.4.5 Fotoconducción y fotovoltaaje en las heteroestructuras con contacto superior de TOI



### 6.4.6 Fotoconducción y fotovoltaaje en las heteroestructuras con contacto superior de Au



**Figura 6.4.3.** Resultados de las curvas I-V en oscuridad y con luz blanca de la heteroestructuras con monocapas ZnO:F y bicapas ZnO:F/SiOx sin y con TT y contactos superiores de FTO, ITO, TOI y Au.

En la Figura 6.4.3 se observaron incrementos en la corriente y el voltaje al incidir luz blanca con respecto a la curva de oscuridad en cero volts.

Para las heteroestructuras con contacto superior de FTO se observó lo siguiente:

- Con monocapa de ZnO:F la curva con luz blanca tiene un incremento en la corriente de hasta 3 órdenes de magnitud y un incremento en el voltaje de 150 mV. Con bicapas de ZnO:F/SiOx donde la capa de SiOx no tiene tratamiento térmico, el incremento en la fotocorriente es de 3 órdenes de magnitud la misma que con monocapa de ZnO:F y el incremento en el voltaje es de 300 mV siendo el doble del voltaje que se presenta en la heteroestructura con monocapa. Con bicapas de ZnO:F/SiOx donde la capa de SiOx tiene tratamiento térmico, el incremento en la fotocorriente es de 5 órdenes de magnitud y el incremento en el voltaje es de 300 mV.

Para las heteroestructuras con contacto superior de ITO se observó lo siguiente:

- Con monocapa de ZnO:F se tiene un incremento en la corriente de hasta 4 órdenes de magnitud y un incremento en el voltaje de 100 mV. Con bicapas de ZnO:F/SiOx donde la capa de SiOx no tiene tratamiento térmico, el incremento en la fotocorriente es de 5 órdenes de magnitud y el incremento en el voltaje es de 250 mV. Con bicapas de ZnO:F/SiOx donde la capa de SiOx tiene tratamiento térmico, el incremento en la fotocorriente es de 5 órdenes de magnitud y el incremento en el voltaje es de 300 mV.

Para las heteroestructuras con contacto superior de TOI se observó lo siguiente:

- c) Con monocapa de ZnO:F se tiene un incremento en la corriente de hasta 3 órdenes de magnitud y un incremento en el voltaje de 50 mV. Con bicapas de ZnO:F/SiOx donde la capa de SiOx no tiene tratamiento térmico, el incremento en la fotocorriente es de 4 órdenes de magnitud y el incremento en el voltaje es de 50 mV. Con bicapas de ZnO:F/SiOx donde la capa de SiOx tiene tratamiento térmico, el incremento en la fotocorriente es de 1 orden de magnitud y no se observa generación de voltaje.

Para las heteroestructuras con contacto superior de Au se observó lo siguiente:

- d) Con monocapa de ZnO:F se tiene un incremento en la corriente de hasta 3 órdenes de magnitud y un incremento en el voltaje de 50 mV. Con bicapas de ZnO:F/SiOx donde la capa de SiOx no tiene tratamiento térmico, el incremento en la fotocorriente es de 3 órdenes de magnitud y el incremento en el voltaje es de 200 mV. Con bicapas de ZnO:F/SiOx donde la capa de SiOx tiene tratamiento térmico, el incremento en la fotocorriente es de 3 órdenes de magnitud y el incremento en el voltaje es de 100 mV.

En la Tabla 6.4.1 se muestran un representativo de los incrementos de corriente de la curva de luz blanca en órdenes de magnitud y en la Tabla 6.4.2 se muestran los incrementos en el voltaje con respecto a la curva de oscuridad de acuerdo a los contactos superiores utilizados y si el dispositivo usa una monocapa en su estructura o una bicapa en su heteroestructura.

**Tabla 6.4.1.** Incrementos en la corriente al aplicar luz blanca a las heteroestructuras con monocapas y bicapas usando contactos superiores de FTO, ITO, TOI y Au.

HETEROESTRUCTURAS	FTO CORRIENTE (órdenes de magnitud)	ITO CORRIENTE (órdenes de magnitud)	TOI CORRIENTE (órdenes de magnitud)	Au CORRIENTE (órdenes de magnitud)
Monocapa ZnO:F	3	4	3	3
Bicapa ZnO:F/SiOx sin TT	3	5	4	3
ZnO:F/SiOx Con TT	5	5	1	3

**Tabla 6.4.2.** Incrementos en el voltaje al aplicar luz blanca a las heteroestructuras con monocapas y bicapas usando contactos superiores de FTO, ITO, TOI y Au.

HETEROESTRUCTURAS	FTO VOLTAJE (mV)	ITO VOLTAJE (mV)	TOI VOLTAJE (mV)	Au VOLTAJE (mV)
-------------------	------------------------	------------------------	------------------------	-----------------------



Monocapa ZnO:F	150	100	50	50
Bicapa ZnO:F/SiOx sin TT	300	250	50	200
ZnO:F/SiOx Con TT	300	300	0	100

De lo anterior se observó que en las heteroestructuras con contacto superior de FTO la fotocorriente y el fotovoltaje se ven favorecidos cuando se tienen bicapas de ZnO:F/SiOx. La fotocorriente máxima es de hasta 5 órdenes de magnitud y se obtiene cuando la película de SiOx tiene TT y el fotovoltaje máximo es de 300 mV. Respecto de las heteroestructuras con contacto superior de ITO la fotocorriente y el fotovoltaje se ven favorecidos cuando se tienen bicapas de ZnO:F/SiOx. La fotocorriente máxima es de hasta 5 órdenes de magnitud y el fotovoltaje máximo es de 300 mV y se obtiene cuando la película de SiOx tiene TT. En las heteroestructuras con contacto superior de TOI la fotocorriente mejora de 3 órdenes de magnitud de la monocapa a 4 órdenes de magnitud con las bicapas de ZnO:F/SiOx sin TT, el fotovoltaje máximo es de 50 mV que es el mismo para monocapas y bicapas donde el SiOx no tiene TT. La heteroestructura con bicapas de ZnO:F/SiOx con TT, presentó la respuesta más baja, tan sólo un incremento en la fotocorriente de 1 orden de magnitud y no presento fotovoltaje. Por lo que la adición de SiOx con TT no favoreció este tipo de heteroestructuras. Las heteroestructuras con contacto superior de Au el fotovoltaje se vio favorecido cuando se tienen bicapas de ZnO:F/SiOx sin tratamiento térmico.

De manera general las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiOx, presentan mejores resultados fotovoltaicos con respecto a las estructuras que usan una monocapa de ZnO:F. Esta mejoría en la fotoconducción y el fotovoltaje de las heteroestructuras podría deberse a que las películas utilizadas, tienen respuesta fotovoltaica en diferentes regiones del espectro electromagnético, por ejemplo, la película de ZnO:F responde en el rango de ultravioleta a visible y la película de SiOx responde en el rango infrarrojo, y al conjuntar estos dos materiales se obtiene un rango de emisión que va desde el ultravioleta al infrarrojo ampliando las posibilidades de aprovechar un mayor rango del espectro solar, como se mostró en la Figura 4.3.13 del capítulo 4.

Una forma de corroborar la fotogeneración de corriente y voltaje al aplicar luz blanca a la heteroestructura, es realizando mediciones de corriente contra tiempo (I-T) y voltaje contra tiempo (V-T) sin aplicar corriente a la heteroestructura, de forma que los incrementos tanto en corriente como en voltaje se atribuyan totalmente al efecto de la luz. A continuación, se muestran estas mediciones.

### 6.4.7 Mediciones de corriente tiempo (I-T) de las heteroestructuras

Las mediciones de I-T y V-T se realizaron en condiciones de oscuridad y luz blanca durante 60 segundos. La Figura 6.4.4 muestra las mediciones de corriente versus tiempo de los dispositivos con bicapas activas de ZnO:F y SiOx sin y con TT. Estos dispositivos tomados como ejemplo utilizan 4 diferentes tipos de contacto superior: FTO, ITO, TOI y Au.

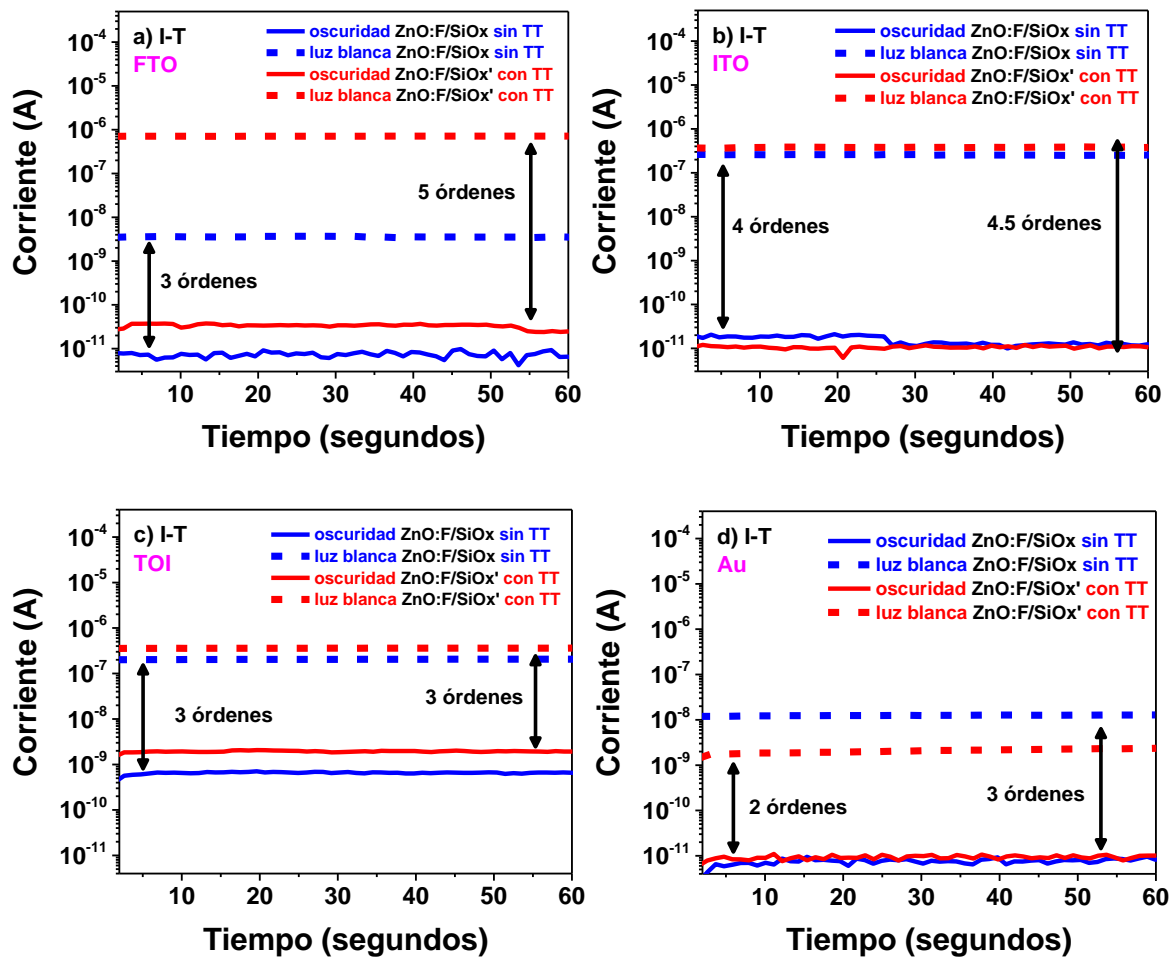
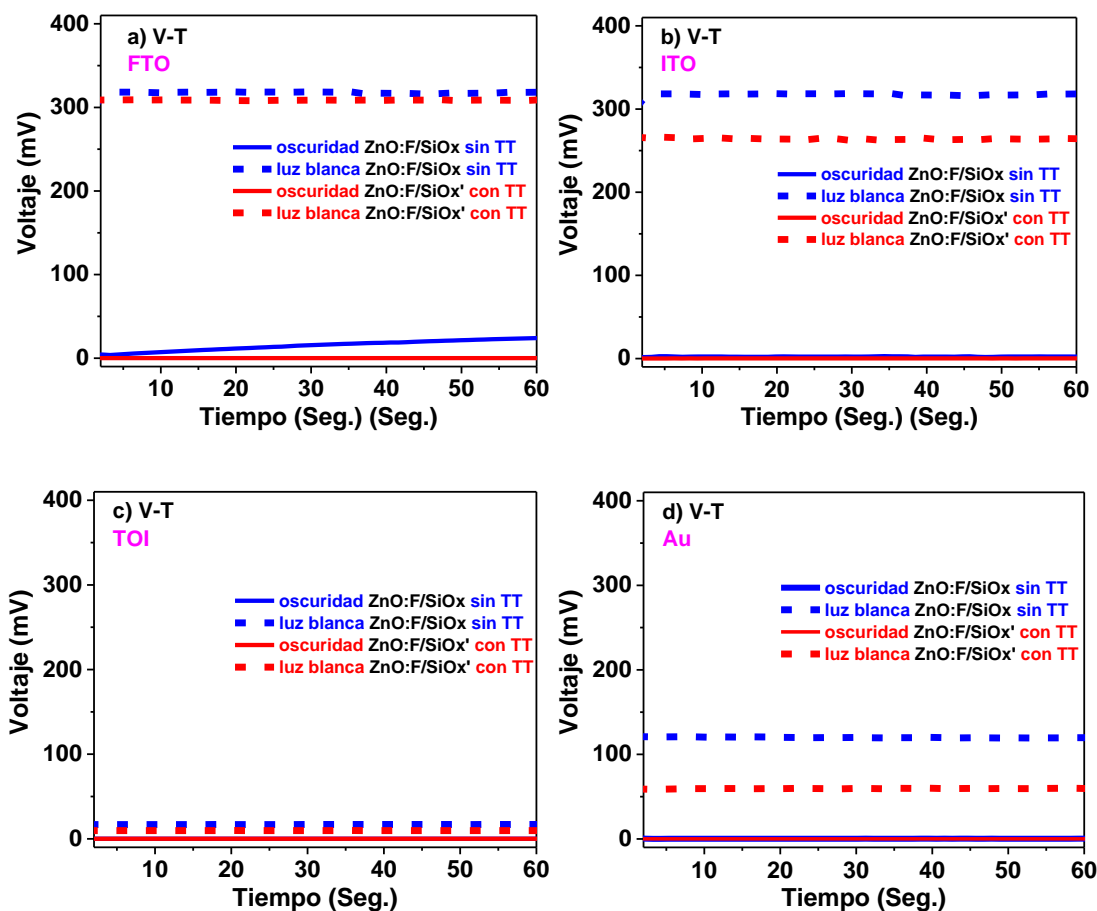


Figura 6.4.4. Curvas de corriente versus tiempo (I-T) de las heteroestructura con bicapas de ZnO:F/SiOx sin y con TT y contactos superiores a) FTO, b) ITO, c) TOI y d) Au.

En la Figura 6.4.4 las curvas I-T corroboran los incrementos de la corriente cuando se aplica luz, este incremento se aprecia en todas las heteroestructuras que corresponden con los obtenidos mediante las mediciones de I-V, donde el incremento de la corriente máxima al incidir luz blanca es de hasta 5 órdenes de magnitud.

### 6.4.8 Mediciones de voltaje tiempo (V-T) de las heteroestructuras

La Figura 6.4.5 muestra las mediciones de voltaje versus tiempo de las heteroestructuras con bicapas activas de ZnO:F y SiOx sin y con TT. Estos dispositivos tomados como ejemplo utilizan 4 diferentes tipos de contacto superior: FTO, ITO, TOI y Au.



**Figura 6.4.5.** Curvas de voltaje versus tiempo (I-T) de las heteroestructura con bicapas de ZnO:F/SiOx sin y con TT y contactos superiores a) FTO, b) ITO, c) TOI y d) Au.

La Figura 6.4.5 corrobora la respuesta de generación de voltaje a la luz incidente que se había mostrado en la Figura 6.4.1 como un desplazamiento del valor mínimo de corriente hacia la izquierda.

Las heteroestructuras presentadas tienen la misma película de ZnO:F, por lo tanto, las diferencias radican en la película de SiOx y el tipo de contacto superior, por lo que a partir de las mediciones de I-T y V-T, se muestra que la corriente fotogenerada tuvo una mejor respuesta para

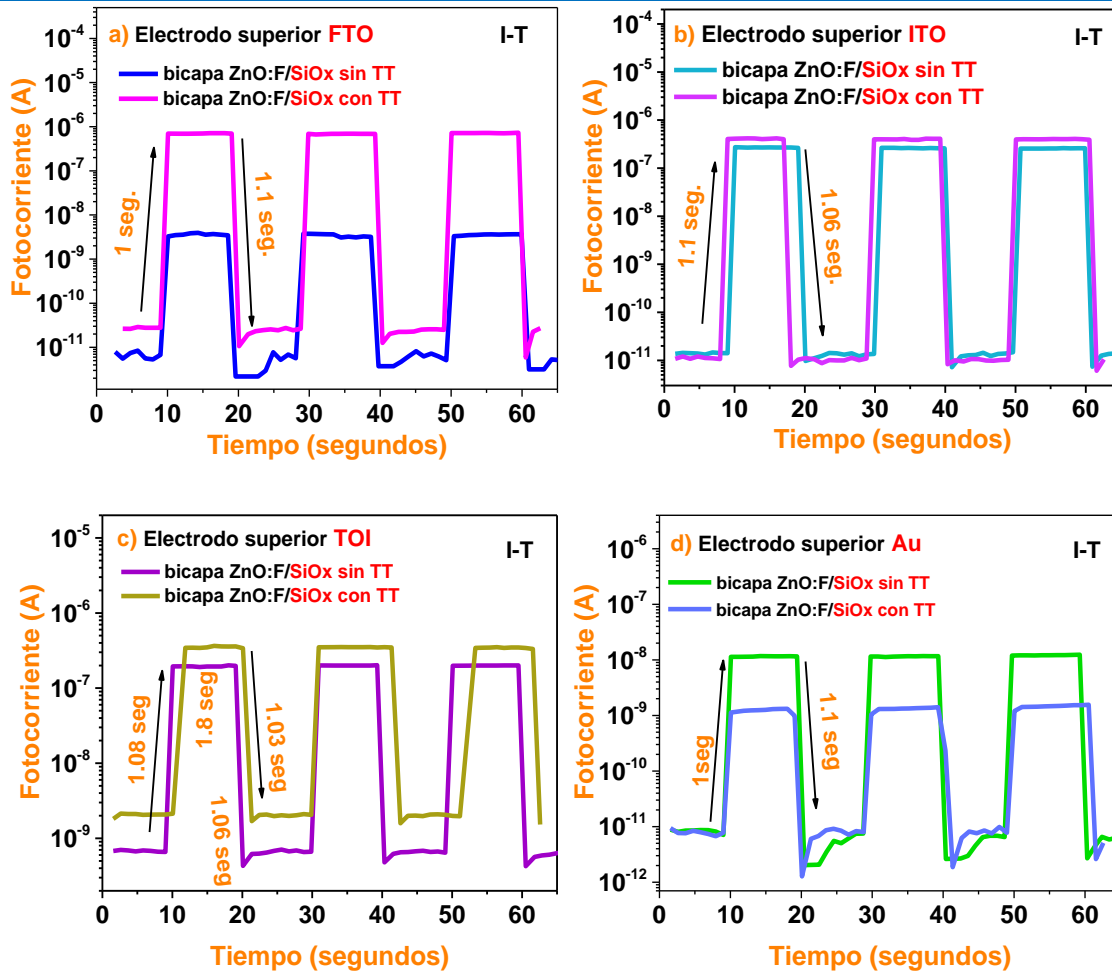


heteroestructuras con contacto FTO e ITO, y películas crecidas con flujo de hidrógeno de 10 sccm y dfs de 3 y 6 mm. Cabe destacar que el tratamiento térmico disminuye el fotovoltaje con películas de SiOx depositadas a menor flujo de hidrógeno y la fotocorriente presenta mejor respuesta con flujo de hidrógeno de 10 sccm sin TT, incrementándose en algunos casos con TT. Las heteroestructuras con contacto de TOI, presentan alta corriente, esto hace que su fotovoltaje sea mínimo (50 a 0 mV). Con respecto al contacto de oro, que es un metal, éste presenta una alta reflectividad hasta el borde del ultravioleta a partir del cual la transmitancia es muy alta, así la penetración de una cantidad menor de luz está presente en un amplio rango del espectro solar de la luz incidente [57].

Con estas mediciones se demuestra que al incidir luz blanca a las heteroestructuras estas presentan un incremento en la corriente y el voltaje con respecto a la curva de oscuridad sin la necesidad de aplicar un voltaje externo. Por lo tanto, estas heteroestructuras son capaces de generar una fotocorriente y un fotovoltaje con la luz incidente. Los resultados de las 96 heteroestructuras se presentan en el Anexo A.

## 6.5 TIEMPO DE TRANSICIÓN DE LOS PORTADORES

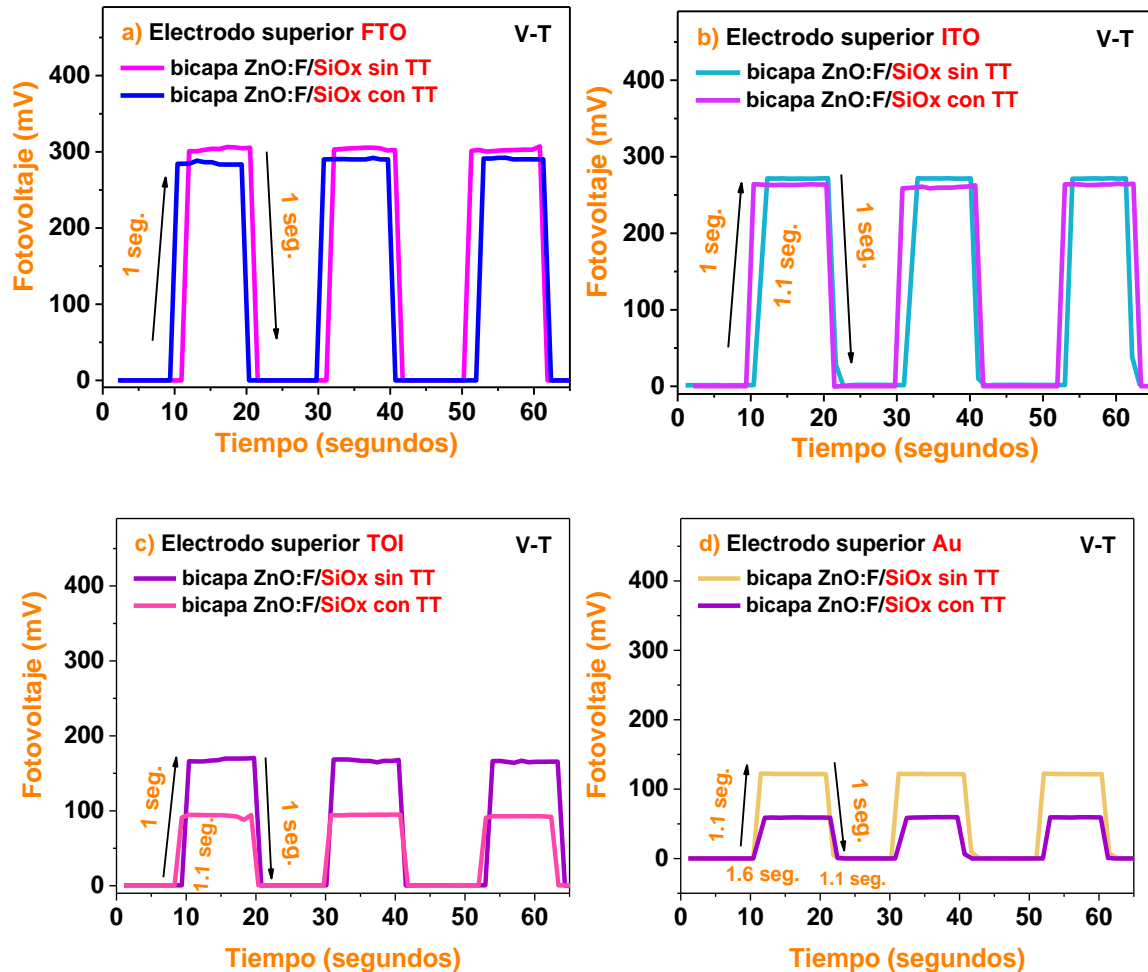
El objetivo de esta medición es obtener los tiempos de respuesta de los portadores a la incidencia de luz. El tiempo de subida ( $tr$ ) se define como el intervalo de tiempo que le toma a la corriente para pasar del 10% al 90% de su valor final ante una variación abrupta de la potencia óptica en forma de escalón, de igual forma el tiempo de caída ( $tf$ ) es el lapso en el que la corriente pasa del 90% al 10% de su valor final. La obtención de estos valores se obtuvo mediante mediciones I-T y V-T bajo condición de oscuridad y luz blanca, las mediciones I-T y V-T se realizaron durante 60 segundos prendiendo y apagando la lámpara en intervalos de 10 segundos, a fin de obtener los escalones necesarios para la obtención de ( $tr$ ) y ( $tf$ ). Evidentemente el tiempo de respuesta dependerá del tiempo que le tome a los electrones y los huecos fotogenerados viajar hacia los contactos metálicos. En la Figura 6.5.1 se muestran las curvas I-T en escalón de las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F y SiOx, la película de SiOx se compara sin y con TT y usando 4 diferentes contactos: FTO, ITO, TOI y Au.



**Figura 6.5.1.** Escalones I-T bajo iluminación para el cálculo del tiempo de transición en oscuridad y con luz blanca de la corriente de las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F y SiOx sin y con TT usando 4 diferentes contactos: FTO, ITO, TOI y Au.

Como se aprecia en la Figura 6.5.1 incisos a), b) y d) la corriente en oscuridad se mantiene en valores que van de 1 a 10 pA, hasta el momento en que se incide luz blanca y la fotocorriente se incrementa alcanzando valores aproximados a 1  $\mu A$  en el caso de contacto FTO e ITO, y una fotocorriente de 10 nm para el contacto de Au. Con respecto a las heteroestructuras con contacto de TOI, la corriente de oscuridad es mayor que las anteriores con valor de 1 nA y al momento de incidir luz blanca la corriente se incrementa alcanzando valores aproximados de 1  $\mu A$ . La máxima diferencia de corriente de oscuridad y luz blanca es de 5 órdenes de magnitud (de 1 pA a 1  $\mu A$ ), pertenecientes a los dispositivos con contacto de FTO e ITO. El tiempo de respuesta a la luz es de 1 segundo, excepto para la heteroestructura con contacto de TOI y SiOx con TT que su respuesta es de 1.8 segundos, el decaimiento es en promedio de 1.1 segundos, tanto para las que tienen SiOx con TT y sin TT.

En la Figura 6.5.2 se muestran las curvas V-T en escalón de las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F y SiO<sub>x</sub>, la película de SiO<sub>x</sub> se compara sin y con TT y usando 4 diferentes contactos: FTO, ITO, TOI y Au.



**Figura 6.5.2.** Escalones V-T bajo iluminación para el cálculo del tiempo de transición en oscuridad y con luz blanca el fotovoltaje de las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F y SiO<sub>x</sub> sin TT usando 4 diferentes contactos: FTO, ITO, TOI y Au.

Como se observa en la Figura 6.5.2 incisos a), b) cuando se incide luz blanca a la heteroestructura el fotovoltaje se incrementa alcanzando valores aproximados a 300 mV en el caso de contacto FTO y ligeramente menor con el contacto de ITO que presenta 280 mV aproximadamente, para el caso del contacto de TOI se presentan fotovoltajes cercanos a 180 mV y finalmente con contacto de Au el fotovoltaje es de 120 mV, las heteroestructuras que tienen la capa de SiO<sub>x</sub> con TT tienen menor fotovoltaje respecto de las que tienen SiO<sub>x</sub> sin TT. El tiempo de respuesta para la generación de



---

voltaje al incidir luz es en promedio de 1 segundo, excepto para la heteroestructura con contacto de Au y SiOx con TT que su respuesta es de 1.6 segundos, el decaimiento es de 1 segundos, tanto para las que tienen SiOx con TT y sin TT.

---

## REFERENCIAS

- [1] Tomozeiu, N. (2011). Silicon Oxide (SiO<sub>x</sub>): a Challenging Material for Optoelectronics. In Optoelectronics-Materials and Techniques. InTech.
- [2] Cuony, P., Alexander, D. T., Perez-Wurfl, I., Despeisse, M., Bugnon, G., Boccard, M., & Ballif, C. (2012). Silicon filaments in silicon oxide for next-generation photovoltaics. *Advanced Materials*, 24(9), 1182-1186.
- [3] Morales-Sánchez, A., Barreto, J., Domínguez, C., Aceves, M., & Luna-López, J. A. (2008). The mechanism of electrical annihilation of conductive paths and charge trapping in silicon-rich oxides. *Nanotechnology*, 20(4), 045201.
- [4] Yao, J., Sun, Z., Zhong, L., Natelson, D., & Tour, J. M. (2010). Resistive switches and memories from silicon oxide. *Nano letters*, 10(10), 4105-4110.
- [5] Mehonic, A., Cuffe, S., Wojdak, M., Hudziak, S., Jambois, O., Labbé, C., & Kenyon, A. J. (2012). Resistive switching in silicon suboxide films. *Journal of Applied Physics*, 111(7), 074507.
- [6] Mehonic, A., Buckwell, M., Montesi, L., Garnett, L., Hudziak, S., Fearn, S., & Kenyon, A. J. (2015). Structural changes and conductance thresholds in metal-free intrinsic SiO<sub>x</sub> resistive random-access memory. *Journal of Applied Physics*, 117(12), 124505.
- [7] Chang, Y. F., Fowler, B., Chen, Y. C., Chen, Y. T., Wang, Y., Xue, F., & Lee, J. C. (2014). Intrinsic SiO<sub>x</sub>-based unipolar resistive switching memory. I. Oxide stoichiometry effects on reversible switching and program window optimization. *Journal of Applied Physics*, 116(4), 043708.
- [8] Chang, Y. F., Fowler, B., Chen, Y. C., Chen, Y. T., Wang, Y., Xue, F., & Lee, J. C. (2014). Intrinsic SiO<sub>x</sub>-based unipolar resistive switching memory. II. Thermal effects on charge transport and characterization of multilevel programming. *Journal of Applied Physics*, 116(4), 043709.
- [9] Wang, Y., Qian, X., Chen, K., Fang, Z., Li, W., & Xu, J. (2013). Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO<sub>x</sub> (x < 0.75) films based on silicon dangling bonds percolation model. *Applied Physics Letters*, 102(4), 042103.
- [10] Zhou, F., Chang, Y. F., Fowler, B., Byun, K., & Lee, J. C. (2015). Stabilization of multiple resistance levels by current-sweep in SiO<sub>x</sub>-based resistive switching memory. *Applied Physics Letters*, 106(6), 063508.
- [11] Cang, Y., Chen, K., Qian, X., Fang, Z., Li, W., & Xu, J. (2014). The x dependent two kinds of resistive switching behaviors in SiO<sub>x</sub> films with different x component. *Applied Physics Letters*, 104(1), 012112.
- [12] F. A. Padovani, (1996). Field and Thermionic-Field Emission in Schottky barriers. *Solid-State Electronics*, vol. 9, pp.695-70.
- [13] Hernández Simón Z. J., Luna López J. A., Hernández de la Luz A. D., García Salgado G., Monfil Leyva K., Carrillo López J., Mendoza Conde G. O., Martínez Hernández H. P. and Flores Méndez J., (2020). SiO<sub>x</sub> films deposited by HFCVD: Its light response and Photovoltaic effect.
- [14] Yao, J., Zhong, L., Natelson, D., & Tour, J. M. (2012). In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch. *Scientific reports*, 2, 242.



- [15] He, C., Li, J., Wu, X., Chen, P., Zhao, J., Yin, K., & Liu, D. (2013). Tunable electroluminescence in planar graphene/SiO<sub>2</sub> memristors. *Advanced Materials*, 25(39), 5593-5598.
- [16] Busquets Masó, M. (2015). Electro-optical characterization of photovoltaic devices.
- [17] S. M. Sze *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley Sons, Inc. 3rd ed., 2007.
- [18] Ee Wah Lim and Razali Ismail, (2015). Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey, *Electronics*, 4, 586-613. Doi: 10.3390/electronics4030586.
- [19] R. M. Ramiro Rogelio, (2009). Crecimiento y Propiedades del Óxido del Silicio y su Interfase con Silicio de Alto Índice Cristalino. Tesis doctoral INAOE.
- [20] Evolution of Photoluminescence Mechanisms of Si (+)-implanted SiO<sub>2</sub> Films With Thermal Annealing L Ding 1, T P Chen, Y Liu, C Y Ng, M Yang, J I Wong, F R Zhu, M C Tan, S Fung, X D Chen, Y Huang PMID: 19051910 DOI: 10.1166/jnn.2008.128.
- [21] FU-Chien Chiu, (2014). A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol 2014, Hindawi Publishing Corporation.
- [22] F. A. Padovani. "Field and Thermionic-Field Emission in Schottky barriers. *Solid-State Electronics*", vol. 9, pp.695-70, 1966.
- [23] D. Pearman. *Electrical Characterization and Modelling of Schottky barrier metal source/drain MOSFETs*, The University of Warwick, 2007.
- [24] L. L. Omar, (2017). A study on FET devices based on Schottky barrier and metal-gate/high-k stacked thin-films. Tesis doctoral INAOE.
- [25] Majkusiak, B.; Palestri, P.; Schenk, A.; Spinelli, A.S.; Compagnoni, C.M.; Luisier, M. Modeling and Simulation Approaches for Gate Current Computation. In *Nanoscale CMOS*; Balestra, F., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013; pp. 213–257.
- [26] Puente Cordova J., Reyes Melo M. E., López Walle B., (2017). Estudio de los mecanismos de conducción eléctrica en películas delgadas de PVB.
- [27] Fowler R. H., Nordheim L.; *Electron Emission in Intense Electric Fields*, *Proceedings of the Royal Society of London*, 119 (781), 1928, pp. 173-181.
- [28] Ghatak A. K., Sauter E. G., Goyal I. C.; Validity of the JWKB formula for a triangular potential barrier, *European Journal of Physics*, 18, 1997, pp.199- 204.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

#### 7.1 CONCLUSIONES

En esta sección se muestran las conclusiones obtenidas del trabajo realizado.

##### Películas

- En la medición de FTIR, se observó que el pico de estiramiento del  $\text{SiO}_2$  presenta cambios pequeños en la proporción de silicio y oxígeno contenido en las películas lo que podría indicarnos que estamos trabajando con películas con una razón estequiométrica cercana. Sin embargo, se observó en los resultados de las mediciones eléctricas que existe una diferente fotorespuesta a los diferentes flujos de hidrógeno y las distancias de la fuente al sustrato. Esto se debe a las condiciones de depósito del material que, si bien pueden ser similares en su razón estequiométrica, las nanoestructuras que se forman al momento del crecimiento de la película son diferentes [1, 2],
- Con base en las mediciones de fotoluminiscencia para el  $\text{SiO}_x$  se observó que cuando la película no tiene tratamiento térmico la fotoluminiscencia se debe a efectos relacionados con el oxígeno, mientras que las películas con tratamiento térmico, deben su emisión a una posible formación de nc-Si en la matriz del óxido y defectos en la interfaz.
- Las películas de ZnO presentaron tamaños de cristal mayores que las películas dopadas con flúor, se observa que el tamaño disminuye con mayor porcentaje de dopado debido al estrés compresivo en la red del ZnO. La alta transmitancia del 95 %, el coeficiente de absorción de  $10^{-5} \text{cm}^{-1}$  y la profundidad de penetración por arriba de un micrómetro permitió la interacción de la luz con la capa de  $\text{SiO}_x$  que también presentó un coeficiente de absorción similar de  $10^{-5} \text{cm}^{-1}$  y una profundidad de penetración de 1 a 10 micrómetros indicando materiales para aplicaciones optoelectrónicas [15].
- Las películas de FTO, ITO y TOI utilizadas cumplieron su función de películas conductoras con resistividades de  $10^{-3} \text{ohms-cm}$ , concentración de portadores de  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  y movilidades mayores a  $200 \text{cm}^2/\text{Vs}$ .



- La emisión de las películas ZnO:F sobre SiO<sub>x</sub>, disminuyó con respecto a su emisión individualmente, pero se observó en un mayor rango espectral desde el ultravioleta hasta el infrarrojo.

## Heteroestructuras

### Mecanismos de conducción

- El mecanismo de conducción limitada por carga espacial (SCLC) se encontró a voltajes menores a 1 volt en todas las heteroestructuras con monocapa y bicapas. En voltajes mayores a 1 volt se encontró el mecanismo de conducción de Schottky en las heteroestructuras con monocapas de ZnO:F y bicapas de de ZnO:F/SiO<sub>x</sub> sin TT. Las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F/SiO<sub>x</sub> con TT presentaron únicamente la conducción de SCLC en toda la medición.
- Se encontró fotogeneración de corriente y voltaje a las heteroestructuras tipo TCO-SOS Y METAL-SOS sobre sustratos de silicio tipo p.

### Fotocorriente y Fotovoltaje

- Los resultados I-T y V-T mostraron que las heteroestructuras con monocapas de ZnO:F y con bicapas de ZnO:F/SiO<sub>x</sub> sin TT, ZnO:F/SiO<sub>x</sub> con TT, mostraron resultados fotovoltaicos generando fotocorriente y fotovoltaje sin la necesidad de una polarización externa.
- Se observó que en la mayoría de los casos las heteroestructuras con bicapas tuvieron una mejor fotorrespuesta a la luz que las estructuras con monocapas.
- Con contacto superior de FTO el fotovoltaje se vio favorecido de 150 mV con la monocapa a 300 mV con las bicapas de ZnO:F/SiO<sub>x</sub> y la fotocorriente aumento de 3 órdenes de magnitud de la monocapa a 5 órdenes de magnitud con las bicapas.
- Con contacto superior de ITO la fotocorriente se favoreció de 4 órdenes de magnitud con monocapa a 5 órdenes de magnitud con bicapas y el fotovoltaje de 100 mV con monocapa a 300 mV con bicapas.

- En el caso del contacto superior de TOI la fotocorriente mejora de 3 órdenes de magnitud de la monocapa a 4 órdenes de magnitud con las bicapas, pero sin TT, el fotovoltaje es el mismo con monocapa y la bicapa. En el caso de la bicapa con TT la respuesta se vio desfavorecida.
- Con contacto superior de Au el fotovoltaje se vio favorecido de 50 mV con monocapa a 200 mV con bicapas, la fotocorriente es la misma de 3 órdenes de magnitud con monocapas y bicapas.
- Se observó que las heteroestructuras con contactos de FTO e ITO, presentaron los mejores resultados fotovoltaicos

Por lo anterior se concluye que en las heteroestructuras con bicapas de ZnO:F se presenta una mejor respuesta fotovoltaica que cuando se usa una monocapa en la estructura, esta mejoría podría deberse a que las películas utilizadas, tienen responden a diferentes regiones del espectro electromagnético, por ejemplo, la película de ZnO:F responde en el rango de ultravioleta y la película de SiOx responde en el rango infrarrojo, al conjuntar estos materiales estamos ampliando las posibilidades de aprovechar un mayor rango del espectro solar.

Finalmente hemos mostramos en este trabajo de tesis que las heteroestructuras: FTO/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, ITO/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, TOI/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au Au/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au son viables para ser utilizadas como dispositivos optoelectrónicos con aplicaciones fotónicas.

## **7.2 TRABAJO A FUTURO**

- Hacer un estudio de las interfases de las heteroestructuras, aplicando técnicas de caracterización TEM y SEM.
- Realizar un estudio exhaustivo de las heteroestructuras TOI/ZnO:F/SiOx/Si-p/Au, ya que son posibles candidatos a dispositivos electroluminiscentes por presentar alta conductividad a bajos voltajes.
- Complementar el estudio con mediciones de capacitancia voltaje (C-V).

## **7.3 CONGRESOS Y PUBLICACIONES**

### **CONGRESOS NACIONALES**



1. Congreso de Tópicos Avanzados de Óptica y Electrónica del INAOE del 23 al 26 de abril de 2019. Poster “Influence of percentage of doped and variation of time of thin films of ZnO and ZnO:F deposited by the Ultrasonic Spray Pyrolysis technique”. N. Castillo-Tépo, J. A. Luna López, A. D. Hernández-de-la-Luz.
2. Congreso Internacional de Ciencia Luz y Arte CILCA de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la BUAP del 13 al 17 de mayo de 2019. Presentación oral: “Optical and structural properties of tin oxide thin films doped with fluorine deposited by USP technique”. Nora Castillo Tépo, José Alberto Luna López, Álvaro David Hernández de la Luz.
3. Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI (CSI XLI) and I Latin-American Meeting on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (I LAMLIBS), para simposio de Materials Science con sede en la Universidad Nacional Autónoma de México del 9 al 14 de junio de 2019. Póster: Effects in the fluorine variation in the electric, structural and optical properties of ZnO and ZnO:F thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. Nora Castillo Tépo, José Alberto Luna López, Álvaro David Hernández de la Luz.
4. XXVIII International Materials Research Congress, en el simposio Photovoltaics Solar Energy Materials and Technologies con sede en Cancún, México. Póster: “Effect of thickness in the electrical and optical properties of tin oxide thin films doped with fluorine deposited by Spray Pyrolysis Ultrasonic technique”, Nora Castillo Tépo, José Alberto Luna López, Álvaro David Hernández de la Luz. del 18 al 23 de agosto de 2019.
5. Congreso Interdisciplinario de energías Renovables, Mantenimiento Industrial, Mecatrónica e Informática CIERMMI 2019. Presentación oral: “Optical and structural properties of silicon rich oxide films obtained by HFCVD technique”, Nora Castillo Tépo, José Alberto Luna López, Álvaro David Hernández de la Luz. 24 y 25 de septiembre de 2019.

### CONGRESOS INTERNACIONALES

1. Materials Research Society of Serbia MRS Conference YUCOMAT 2019. Ponencia titulada: “Optical and structural properties of tin oxide thin films doped with fluorine obtained by USP technique”, Nora Castillo Tépo, José Alberto Luna López, Álvaro David Hernández de la Luz. Del 2 al 6 de septiembre de 2019.



---

**ARTÍCULO PUBLICADO**

**“Optical and structural properties of silicon rich oxide films obtained by HFCVD technique”** with keywords “SRO, HFCVD, UV-Vis”. Has been published on pages 9-14 in **“Revista de Simulación y Laboratorio V6 N20”**, V-6 N-20 with **ISSN: 2410-3462**. Journal edited by ECORFAN-Mexico, S.C. Holding Bolivia. (2019) and DOI: 10.35429/JSL.2019.20.6.9.14.



---

## REFERENCIAS

- [29] Tomozeiu, N. (2011). Silicon Oxide ( $\text{SiO}_2$ ): a Challenging Material for Optoelectronics. In Optoelectronics-Materials and Techniques. InTech.
- [30] Cuony, P., Alexander, D. T., Perez-Wurfl, I., Despeisse, M., Bugnon, G., Boccard, M., & Ballif, C. (2012). Silicon filaments in silicon oxide for next-generation photovoltaics. *Advanced Materials*, 24(9), 1182-1186.
- [31] Torres, C. (2020) ZnO como electrodo semiconductor transparente. <https://www.researchgate.net/publication/340247661>.

## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

<b>FIGURA 2.1.1.</b> INCREMENTO DEL BAND GAP DEL SEMICONDUCTOR COMO CONSECUENCIA DEL EFECTO DE CONFINAMIENTO CUÁNTICO DE UN POZO DE ANCHO $D=5\text{NM}$ QUE SIMULA EL EFECTO DE LA NP-SI [20].1	18
<b>FIGURA 2.2.1.</b> ESQUEMA DEL DEPÓSITO POR FUENTE SÓLIDA EN EL SISTEMA HFCVD [25].2	20
<b>FIGURA 2.2.2.</b> RELACIÓN ENTRE LA TEMPERATURA DE DEPÓSITO Y LA SATURACIÓN PARA EL CONTROL DE LA MORFOLOGÍA.3	21
<b>FIGURA 2.2.3.</b> COMPLEJO ACTIVADO DE LA REACCIÓN EN LA FUENTE A) REACTIVOS, B) COMPLEJO ACTIVADO, C) PRODUCTOS [20].4	22
<b>FIGURA 2.3.1.</b> ESQUEMA DEL ZNO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA TIPO WURTZITA. PARA UN CRISTAL IDEAL DE ZNO EL VALOR DE $\alpha$ Y $\beta$ ES DE $109.47^\circ$ [34]. 5	24
<b>FIGURA 2.3.2.</b> ENERGÍA DE FORMACIÓN CALCULADA PARA LOS PRINCIPALES DEFECTOS PUNTUALES INTRÍNSECOS EN ZNO COMO FUNCIÓN DEL NIVEL DE FERMI. (A) CONDICIONES DE ZN ABUNDANTE Y (B) CONDICIONES DE O ABUNDANTE [38].6	25
<b>FIGURA 2.3.3.</b> ESPECTRO DE FOTOLUMINISCENCIA DE UNA MUESTRA DE ZNO DEPOSITADA POR SPU.7	26
<b>FIGURA 2.4.1.</b> LISTA DE ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES Y SUS DOPANTES TÍPICOS [53].8	28
<b>FIGURA 2.4.2.</b> TÉCNICAS DE DEPÓSITO PARA TCOS.9	29
<b>FIGURA 2.4.3.</b> ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ÓXIDO DE ESTAÑO [60].10	31
<b>FIGURA 2.4.4.</b> ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ÓXIDO DE INDIO $\text{In}_2\text{O}_3$ FASE CUBICA BIXBYTE [62].11	31
<b>FIGURA 2.5.1</b> SISTEMA DE DEPÓSITO SPU.12	33
<b>FIGURA 2.5.2.</b> ESQUEMA DE DEPÓSITO DE LA SOLUCIÓN NEBULIZADA PARA EL ROCÍO PIROLÍTICO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA [69].13	36
<b>FIGURA 2.6.1.</b> DIAGRAMA DE UN PERFILÓMETRO DE SUPERFICIE.14	36
<b>FIGURA 2.6.2.</b> MODOS VIBRACIONALES DE UNA MOLÉCULA TRIATÓMICA [71].15	37
<b>FIGURA 2.6.3.</b> REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN ESPECTROFOTÓMETRO Uv-Vis [75].16	39
<b>FIGURA 2.6.4.</b> REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN SISTEMA DE MEDICIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA.17	41
<b>FIGURA 2.6.5.</b> DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LA DRX [80].18	43
<b>FIGURA 2.6.6.</b> REPRESENTACIÓN DE LOS MODELOS DE CONDUCCIÓN EN UNA ESTRUCTURA TIPO MIS [85].19	45
<b>TABLA 2.6.1.</b> VARIABLES UTILIZADAS EN LAS ECUACIONES DE LOS MECANISMOS DE CONDUCCIÓN CON SU SIGNIFICADO Y UNIDADES.20	47
<b>FIGURA 2.7.1.</b> ESQUEMA DEL EFECTO FOTOELÉCTRICO [20]. 21	47
<b>FIGURA 2.7.1.</b> CURVA I-V CARACTERÍSTICA DE CELDAS FOTOVOLTAICAS DE UNIÓN P-N .22	51
<b>FIGURA 2.8.1.</b> ESTRUCTURA DE BANDAS [95].23	53
<b>FIGURA 2.8.2.</b> DIAGRAMA DE BANDAS DE UN MATERIAL CON UN BANDGAP ESTRECHO Y UN MATERIAL CON UN BANDGAP AMPLIO ANTES DE LA UNIÓN [96].24	54
<b>FIGURA 2.8.3.</b> DIAGRAMA DE BANDAS DE UNA HETEROUNIÓN NP EN EQUILIBRIO TÉRMICO [96].25	55
<b>FIGURA 2.8.4.</b> DIAGRAMA DE BANDAS DE UNA HETEROUNIÓN NN EN EQUILIBRIO TÉRMICO [96].26	56
<b>TABLA 3.1.1.</b> PARÁMETROS DE DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE $\text{SiO}_x$ POR LA TÉCNICA HFCVD. 27	63
<b>FIGURA 3.3.1.</b> PELÍCULAS OBTENIDAS DE FTO, ITO Y TOI POR SPU, EL ETIQUETADO ES DE ACUERDO AL TIEMPO DE DEPÓSITO (10, 12 Y 14 MINUTOS).28	66
<b>FIGURA 4.2.1.</b> PERFILES DE TEMPERATURA DEL DEPÓSITO DE $\text{SiO}_x$ . 29	70
<b>FIGURA 4.2.2.</b> COMPARACIÓN DE ESPESORES DEL $\text{SiO}_x$ A) SIN TT Y B) $\text{SiO}_x$ CON TT. DIFERENTES FLUJOS Y DFS. DEPOSITADAS POR HFCVD. 30	70
<b>TABLA 4.2.1.</b> ESPESORES DE LAS PELÍCULAS DE $\text{SiO}_x$ DEPOSITADAS POR HFCVD SIN Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO. 31	71
<b>FIGURA 4.2.3.</b> MODOS VIBRACIONALES DEL $\text{SiO}_x$ SIN Y CON TT, PARA DIFERENTES NIVELES DE FLUJO DE HIDRÓGENO DE 10, 20, 30 SCCM Y DISTANCIA FUENTE A SUSTRATO DE 3, 4, 5 Y 6 MM. 32	72
<b>TABLA 4.2.2.</b> MODOS VIBRACIONALES DEL $\text{SiO}_x$ OBTENIDOS MEDIANTE FTIR. 33	73
<b>FIGURA 4.2.4.</b> TRANSMITANCIA DE LAS PELÍCULAS $\text{SiO}_x$ SIN Y CON TT Y FLUJOS DE HIDRÓGENO DE 10, 20 Y 30 SCCM POR HFCVD. 34	74
<b>FIGURA 4.2.5.</b> COEFICIENTE DE ABSORCIÓN Y PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{SiO}_x$ POR HFCVD. 35	76

<b>FIGURA 4.2.6.</b> DETERMINACIÓN DE EG DEL SiO <sub>x</sub> CON RESPECTO A LOS FLUJOS DE HIDRÓGENO SIN Y CON TT Y DFS DE 3, 4, 5 Y 6 MM. 36.....	77
<b>TABLA 4.2.3.</b> EG Y ESPESORES PARA FLUJOS DE 10, 20 Y 30 SCCM DE PELÍCULAS DE SiO <sub>x</sub> SIN Y CON TT. 37 .....	78
<b>FIGURA 4.2.7.</b> DIAGRAMAS COMPARATIVOS DE EG VERSUS DFS Y POSICIÓN DEL PICO DE ESTIRAMIENTO (Si-O) VERSUS DFS DE LAS PELÍCULAS SiO <sub>x</sub> SIN Y CON TT. 38 .....	79
<b>FIGURA 4.2.8.</b> FOTOLUMINISCENCIA DE LAS PELÍCULAS DE SiO <sub>x</sub> SIN Y CON TT. FLUJOS DE 10, 20 Y 30 SCCM. DISTANCIA FUENTE A SUSTRATO DE 3, 4, 5 Y 6 MM. 39.....	79
<b>FIGURA 4.2.9.</b> DECONVOLUCIÓN DE LA FOTOLUMINISCENCIA A PELÍCULAS DE SiO <sub>x</sub> SIN Y CON TT. CON DISTANCIA FUENTE SUSTRATO DE 3 MM Y FLUJOS DE 10, 20 Y 30 SCCM. 40 .....	81
<b>TABLA 4.2.4.</b> POSICIÓN DE LOS PICOS DE LA FOTOLUMINISCENCIA DEL SiO <sub>x</sub> SIN Y CON TT ASOCIADOS A DIFERENTES DEFECTOS. 41 .....	81
<b>FIGURA 4.3.1.</b> ESPESORES DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F DEPOSITADAS POR SPU CON TIEMPOS DE 4, 6 Y 8 MINUTOS Y DOPADOS DE 10, 20 Y 30 % DE FLÚOR. 42.....	82
<b>TABLA 4.3.1.</b> ESPESORES DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F SIN Y CON TT DEPOSITADAS POR SPU.43.....	83
<b>FIGURA 4.3.2.</b> PATRONES DE DRX DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE FLÚOR, DEPOSITADAS POR SPU. 44.....	83
<b>FIGURA 4.3.3.</b> TAMAÑO DEL CRISTAL DEL ZNO Y ZNO:F. 45 .....	84
<b>FIGURA 4.3.4.</b> MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F. LAS PELÍCULAS FUERON CECIDAS CON UN TIEMPO DE DEPÓSITO DE 8 MINUTOS POR SPU. LAS IMÁGENES SE OBTUVIERON DE 50 × 50 μm <sup>2</sup> 46.....	85
<b>FIGURA 4.3.5.</b> COMPARATIVO DEL TAMAÑO DE CRISTAL CON EL ESPESOR DEL ZNO Y ZNO:F POR SPU. 47.....	85
<b>FIGURA 4.3.6.</b> TRANSMITANCIA DE ZNO Y ZNO:F CON RESPECTO AL TIEMPO Y PORCENTAJE DE FLÚOR. 48 .....	86
<b>FIGURA 4.3.7.</b> COEFICIENTE DE ABSORCIÓN Y PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN DEL ZNO Y ZNO:F DEPOSITADOS POR SPU. 49..	87
<b>FIGURA 4.3.8.</b> ESPECTRO DE ABSORCIÓN POR A, B Y C DE PELÍCULAS DE ZNO SIN DOPAR Y DOPADO AL 30% (ZNO:F), SIN Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO DEPOSITADO A 4 MINUTOS POR SPU. 50.....	89
<b>FIGURA 4.3.9.</b> ENERGÍA DEL BAND GAP DEL ZNO Y ZNO:F INCISOS A, B Y C SIN TT Y A', B', C' CON TT, DEPOSITADOS POR SPU. 51 .....	89
<b>TABLA 4.3.3.</b> EG DE PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F SIN Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO. 52 .....	90
<b>FIGURA 4.3.10.</b> FOTOLUMINISCENCIA DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F, INCISOS A, B Y C SIN TT Y A', B', C' CON TT. 53.....	91
<b>FIGURA 4.3.11.</b> TRANSICIONES QUE PRODUCEN EMISIÓN DE FOTONES EN UN SEMICONDUCTOR. 54 .....	91
<b>FIGURA 4.3.12.</b> DECONVOLUCIÓN DE LA FOTOLUMINISCENCIA DEL ZNO Y ZNO:F SIN Y CON TT. 55 .....	92
<b>FIGURA 4.3.13.</b> FOTOLUMINISCENCIA DE LAS BICAPAS DE ZNO:F/SiO <sub>x</sub> SIN Y CON TT Y NIVELES DE HIDRÓGENO DE 10, 20 Y 30 SCCM Y DFS DE 3, 4, 5 Y 6 MM. INCISOS A, B Y C SIN TT Y A', B', C' CON TT. 56.....	93
<b>FIGURA 4.3.14.</b> RESISTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F CALCULADA POR EL MÉTODO DE 4 PUNTAS. 57.....	94
<b>TABLA 4.3.4.</b> RESISTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F SIN Y CON TT. 58.....	94
<b>TABLA 4.3.5.</b> RESISTENCIA LAMINAR Y FIGURA DE MÉRITO DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y ZNO:F DEPOSITADAS POR SPU. 59 .....	94
<b>FIGURA 4.4.1.</b> ESPESORES DE LAS PELÍCULAS DE FTO, ITO Y TOI. 60 .....	95
<b>FIGURA 4.4.2.</b> PATRONES DE DRX DE LAS PELÍCULAS DE FTO CON 3 DIFERENTES ESPESORES. 61 .....	96
<b>FIGURA 4.4.3.</b> PATRONES DE DRX DE LAS PELÍCULAS DE ITO CON 3 DIFERENTES ESPESORES. 62.....	96
<b>FIGURA 4.4.4.</b> PATRONES DE DRX DE LAS PELÍCULAS DE TOI CON 3 DIFERENTES ESPESORES. 63.....	97
<b>FIGURA 4.4.5.</b> A) TAMAÑO DEL CRISTAL DEL FTO, ITO Y TOI, B) COMPARATIVO DEL TAMAÑO DEL CRISTAL VERSUS EL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE FTO, ITO Y TOI. 64 .....	98
<b>TABLA 4.4.2.</b> TAMAÑO DEL CRISTAL Y ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE FTO, ITO Y TOI OBTENIDAS POR SPU A DIFERENTES TIEMPOS DE DEPÓSITO. 65 .....	98
<b>FIGURA 4.4.6.</b> EN LOS INCISOS A, B Y C SE MUESTRAN LAS CURVAS DE TRANSMITANCIA PARA DIFERENTES TIEMPOS DE DEPÓSITO Y ESPESOR. LOS INCISOS A', B' Y C' SE MUESTRA LAS ESTIMACIONES DE LAS ENERGÍAS DEL BAND-GAP (EG) DE LOS DIFERENTES ÓXIDOS CON LOS MISMOS PARÁMETROS DE LOS INCISOS A), B) Y C). 66 .....	99
<b>TABLA 4.4.3.</b> VALORES MEDIDOS DE EG DE PELÍCULAS FTO, ITO Y TOI DEPOSITADAS POR SPU. 67 .....	100
<b>FIGURA 4.4.7.</b> COEFICIENTE DE ABSORCIÓN Y PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN DEL FTO, ITO Y TOI DEPOSITADO POR SPU. 68 .....	100

---

<b>FIGURA 4.4.8.</b> ESPECTRO DE ABSORCIÓN POR A, B Y C DE PELÍCULAS DE FTO, ITO Y TOI DEPOSITADAS A 14 MINUTOS POR SPU. 69 .....	101
<b>FIGURA 4.4.9.</b> RESISTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE FTO, ITO Y TOI A) MÉTODO DE 4 PUNTAS, B) MÉTODO HALL. 70.....	101
<b>TABLA 4.4.4.</b> VALORES MEDIDOS DE LAS PELÍCULAS CONDUCTORAS DE FTO, ITO, TOI POR EFECTO HALL. 71 .....	102
<b>FIGURA 5.1.1.</b> GEOMETRÍA USADA DE LA REJILLA USADA PARA EL DEPÓSITO DE FTO, ITO, TOI Y AU. 72 .....	105
<b>FIGURA 5.1.1.</b> PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CON MONOCAPA DE ZNO:F POR SPU SOBRE SUSTRATOS DE SI-P, CONTACTO SUPERIOR DE FTO Y CONTACTO POSTERIOR DE AU. 73.....	106
<b>FIGURA 5.2.1.</b> PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CON BICAPA DE ZNO:F/SiOx SIN Y CON TT SOBRE SUSTRATOS DE SI-P, CONTACTO SUPERIOR DE FTO Y CONTACTO POSTERIOR DE AU. 74.....	106
<b>FIGURA 5.3.1.</b> ESTRUCTURAS CON MONOCAPA DE ZNO:F, A) FTO/ZNO:F/SI-P/AU, B) ITO/ZNO:F/SI-P/AU, C) TOI/ZNO:F/SI-P/AU, D) AU/ZNO:F/SI-P/AU. 75.....	107
<b>FIGURA 5.3.2.</b> HETEROESTRUCTURAS CON BICAPAS DE ZNO:F/SiOx SIN Y CON TT, FTO/ZNO:F/SiOx/SI-P/AU, ITO/ZNO:F/SiOx/SI-P/AU, TOI/ZNO:F/SiOx/SI-P/AU, AU/ZNO:F/SiOx/SI-P/AU. 76.....	107
<b>TABLA 5.1.1.</b> ETIQUETADO DE LAS HETEROESTRUCTURAS POR TIPO DE CONTACTO SUPERIOR FABRICADAS POR HFCVD Y SPU. 77 .....	108
<b>FIGURA 6.1.1.</b> CONEXIÓN ELÉCTRICA UTILIZADA PARA LAS MEDICIONES I-V DE LA HETEROESTRUCTURA CONFORMADA POR PELÍCULAS DE FTO/ZNO:F/SiOx/SI-P/AU. 78 .....	110
<b>FIGURA 6.2.1.</b> MEDICIÓN I-V PRISTINA (PRIMERA MEDICIÓN) Y SEGUNDA MEDICIÓN EN OSCURIDAD DE LAS HETEROESTRUCTURAS H-FTO-A3, H-ITO-A3, H-TOI-A3, H-AU-A3. LA PELÍCULA DE SiOx ES SIN Y CON TT Y LA PELÍCULA DE ZNO:F (10%). 79 .....	111
<b>FIGURA 6.3.1.</b> GRAFICA PARA IDENTIFICAR LOS POSIBLES MECANISMOS DE CONDUCCIÓN EN LA ESTRUCTURA FORMADA POR LA CAPA ACTIVA ZNO:F (10%), CON ELECTRODO SUPERIOR DE FTO. 80 .....	115
<b>FIGURA 6.3.2.</b> MECANISMO DE CONDUCCIÓN SCLC QUE SE AJUSTA A LA ESTRUCTURA CON MONOCAPA DE ZNO:F Y CONTACTO SUPERIOR DE FTO. 81 .....	115
<b>FIGURA 6.3.3.</b> CURVA TÍPICA (J-V) DE LA CONDUCCIÓN SCLC [21]. 82 .....	116
<b>FIGURA 6.3.4.</b> DISTRIBUCIÓN DE PORTADORES EN PELÍCULA DIELECTRICA BAJO INYECCIÓN DÉBIL DE PORTADORES ( $V \leq V_{TR}$ ) EN CONDUCCIÓN CON CARGA ESPACIAL LIMITADA. (A) INYECCIÓN MUY DÉBIL, (B) RELAJACIÓN DIELECTRICA Y REDISTRIBUCIÓN DE PORTADORES, Y (C) INYECCIÓN DÉBIL. 83.....	117
<b>FIGURA 6.3.5.</b> DISTRIBUCIÓN DE PORTADORES EN PELÍCULA DIELECTRICA BAJO INYECCIÓN FUERTE DE PORTADORES ( $V > V_{TR}$ ) EN CONDUCCIÓN CON CARGA ESPACIAL LIMITADA. (A) INYECCIÓN FUERTE, (B) LIMITADA LLENA DE TRAMPA Y (C) CARGA ESPACIAL LIMITADA. 84 .....	118
<b>FIGURA 6.3.6.</b> MECANISMO DE CONDUCCIÓN SCHOTTKY PRESENTE EN LA HETEROESTRUCTURA FORMADA POR LAS BICAPAS ACTIVAS DE ZNO:F (10%) Y PELÍCULAS DE SiOx SIN TT CRECIDAS CON FLUJO DE HIDRÓGENO DE 10 SCCM Y DFS DE 3 MM POR HFCVD, CON ELECTRODO SUPERIOR DE FTO. 85.....	119
<b>FIGURA 6.3.7.</b> ESQUEMA DEL MECANISMO DE CONDUCCIÓN SCHOTTKY [26]. 86.....	120
<b>FIGURA 6.3.8.</b> MECANISMO DE CONDUCCIÓN SCLC Y SCHOTTKY PRESENTES EN HETEROESTRUCTURAS CON CAPA ACTIVA DE ZNO:F (10%) Y CONTACTO SUPERIOR DE FTO, ITO, TOI Y AU. 87 .....	121
<b>FIGURA 6.3.9.</b> MECANISMO DE CONDUCCIÓN SCLC Y SCHOTTKY PRESENTES EN HETEROESTRUCTURAS CON BICAPAS ACTIVAS DE ZNO:F (10%) Y SiOx SIN TT USANDO CONTACTO SUPERIOR DE FTO, ITO, TOI Y AU. 88.....	122
<b>FIGURA 6.3.10.</b> MECANISMO DE CONDUCCIÓN SCLC PRESENTE EN HETEROESTRUCTURAS CON BICAPAS ACTIVAS DE ZNO:F (10%) Y SiOx CON TT USANDO CONTACTO SUPERIOR DE FTO, ITO, TOI Y AU. 89 .....	123
<b>FIGURA 6.4.1.</b> MEDICIONES I-V OBTENIDAS DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON BICAPAS DE ZNO:F AL 10% Y SiOx SIN Y CON TT USANDO CONTACTOS SUPERIORES DE FTO, ITO, TOI, Y AU. 90 .....	124
<b>FIGURA 6.4.2.</b> COMPARACIÓN DE LAS CURVAS I-V EN OSCURIDAD Y CON LUZ BLANCA DE LA HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPAS ZNO:F Y BICAPAS ZNO:F/SiOx SIN Y CON TT Y CONTACTOS SUPERIORES DE FTO, ITO, TOI Y AU. 91.....	126
<b>FIGURA 6.4.3.</b> RESULTADOS DE LAS CURVAS I-V EN OSCURIDAD Y CON LUZ BLANCA DE LA HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPAS ZNO:F Y BICAPAS ZNO:F/SiOx SIN Y CON TT Y CONTACTOS SUPERIORES DE FTO, ITO, TOI Y AU. 92 .....	128
<b>TABLA 6.4.1.</b> INCREMENTOS EN LA CORRIENTE AL APLICAR LUZ BLANCA A LAS HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPAS Y BICAPAS USANDO CONTACTOS SUPERIORES DE FTO, ITO, TOI Y AU. 93 .....	129

---



**TABLA 6.4.2.** INCREMENTOS EN EL VOLTAJE AL APLICAR LUZ BLANCA A LAS HETEROESTRUCTURAS CON MONOCAPAS Y BICAPAS USANDO CONTACTOS SUPERIORES DE FTO, ITO, TOI Y AU. 94 ..... 129

**FIGURA 6.4.4.** CURVAS DE CORRIENTE VERSUS TIEMPO (I-T) DE LAS HETEROESTRUCTURA CON BICAPAS DE ZNO:F/SiOx SIN Y CON TT Y CONTACTOS SUPERIORES A) FTO, B) ITO, C) TOI Y D) AU. 95 ..... 131

**FIGURA 6.4.5.** CURVAS DE VOLTAJE VERSUS TIEMPO (I-T) DE LAS HETEROESTRUCTURA CON BICAPAS DE ZNO:F/SiOx SIN Y CON TT Y CONTACTOS SUPERIORES A) FTO, B) ITO, C) TOI Y D) AU. 96 ..... 132

**FIGURA 6.5.1.** ESCALONES I-T BAJO ILUMINACIÓN PARA EL CÁLCULO DEL TIEMPO DE TRANSICIÓN EN OSCURIDAD Y CON LUZ BLANCA DE LA CORRIENTE DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON BICAPAS DE ZNO:F Y SiOx SIN Y CON TT USANDO 4 DIFERENTES CONTACTOS: FTO, ITO, TOI Y AU. 97 ..... 134

**FIGURA 6.5.2.** ESCALONES V-T BAJO ILUMINACIÓN PARA EL CÁLCULO DEL TIEMPO DE TRANSICIÓN EN OSCURIDAD Y CON LUZ BLANCA EL FOTOVOLTAJE DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON BICAPAS DE ZNO:F Y SiOx SIN TT USANDO 4 DIFERENTES CONTACTOS: FTO, ITO, TOI Y AU. 98 ..... 135

**TABLA 6.4.3.** DENSIDAD DE CORRIENTE Y VOLTAJE FOTOGENERADO EN LAS HETEROESTRUCTURAS CON PELÍCULAS DE ZNO:F Y SiOx SIN Y CON TT, USANDO COMO CONTACTOS SUPERIORES PELÍCULAS DE FTO, ITO, TOI Y AU. 99 ..... 149

TABLA 6.4.4. RESULTADOS DE LAS MEDICIONES I-V DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON CONTACTO FRONTAL FTO, BICAPAS DE ZNO:F (10%)-SiOx SIN Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO (TT): FTO/ZNO:F/SiOx/Si-P/AU. 100..... 150

TABLA 6.4.5. RESULTADOS DE LAS MEDICIONES I-V DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON CONTACTO FRONTAL ITO, BICAPAS DE ZNO:F (10%)-SiOx SIN Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO (TT): ITO/ZNO:F/SiOx/Si-P/AU. 101 ..... 150

TABLA 6.4.6. RESULTADOS DE LAS MEDICIONES I-V DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON CONTACTO FRONTAL TOI, BICAPAS DE ZNO:F (10%)-SiOx SIN Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO (TT): TOI/ZNO:F/SiOx/Si-P/AU. 102 ..... 151

TABLA 6.4.7. RESULTADOS DE LAS MEDICIONES I-V DE LAS HETEROESTRUCTURAS CON CONTACTO FRONTAL AU, BICAPAS DE ZNO:F (10%)-SiOx SIN Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO (TT): AU/ZNO:F/SiOx/Si-P/AU. 103 ..... 152

## ANEXO A

En la Tabla 6.4.3 se muestran los resultados de la densidad de corriente fotogenerada ( $J_F$ ) y el voltaje fotogenerado ( $V_F$ ) de las heteroestructuras.

**Tabla 6.4.3.** Densidad de corriente y voltaje fotogenerado en las heteroestructuras con películas de ZnO:F y SiOx sin y con TT, usando como contactos superiores películas de FTO, ITO, TOI y Au.

ZnO:F / SiOx sin TT								
Dfs (3, 4, 5, 6 mm) FH (10, 20, 30 sccm A,B,C)	FTO		ITO		TOI		Au	
	$J_F$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_F$ (mV)	$J_F$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_F$ (mV)	$J_F$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_F$ (mV)	$J_F$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_F$ (mV)
A3	$6 \times 10^{-4}$	300	$1 \times 10^{-3}$	250	$1 \times 10^{-2}$	50	$5 \times 10^{-4}$	200
A4	$2 \times 10^{-4}$	250	$7 \times 10^{-6}$	200	$1 \times 10^{-3}$	50	$4 \times 10^{-4}$	50
A5	$1 \times 10^{-1}$	245	$5 \times 10^{-5}$	300	$8 \times 10^{-4}$	50	$7 \times 10^{-4}$	150
A6	$3 \times 10^{-5}$	300	$6 \times 10^{-5}$	0	$7 \times 10^{-3}$	0	$8 \times 10^{-5}$	145
B3	$3 \times 10^{-5}$	350	$5 \times 10^{-5}$	150	$3 \times 10^{-3}$	50	$1.7 \times 10^{-4}$	100
B4	$4 \times 10^{-5}$	350	$5 \times 10^{-6}$	250	$1 \times 10^{-2}$	50	$1.7 \times 10^{-4}$	50
B5	$3 \times 10^{-5}$	150	$1 \times 10^{-3}$	250	$1.7 \times 10^{-3}$	0	$4 \times 10^{-5}$	50
B6	$9 \times 10^{-5}$	200	$1 \times 10^{-4}$	300	$3 \times 10^{-3}$	0	$7 \times 10^{-4}$	100
C3	$2 \times 10^{-5}$	0	$1.8 \times 10^{-4}$	360	$4 \times 10^{-3}$	0	$8 \times 10^{-4}$	210
C4	$1 \times 10^{-5}$	400	$1 \times 10^{-4}$	300	$6 \times 10^{-4}$	0	$1.7 \times 10^{-4}$	0
C5	$4 \times 10^{-5}$	450	$4 \times 10^{-4}$	300	$8 \times 10^{-4}$	150	$2 \times 10^{-4}$	140
C6	$5 \times 10^{-7}$	0	$3 \times 10^{-5}$	250	$1.5 \times 10^{-4}$	100	$1 \times 10^{-5}$	50
ZnO:F / SiOx con TT								
Dfs (3, 4, 5, 6 mm) FH (10, 20, 30 sccm A,B,C)	FTO		ITO		TOI		Au	
	$J_F$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_F$ (mV)	$J_F$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_F$ (mV)	$J_F$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_F$ (mV)	$J_F$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_F$ (mV)
A3'	$9 \times 10^{-3}$	300	$1 \times 10^{-2}$	300	$3 \times 10^{-3}$	0	$2 \times 10^{-3}$	100
A4'	$8 \times 10^{-4}$	200	$2 \times 10^{-4}$	100	$1 \times 10^{-3}$	0	$9 \times 10^{-6}$	50
A5'	$6 \times 10^{-5}$	150	$2.5 \times 10^{-5}$	140	$2 \times 10^{-3}$	0	$1 \times 10^{-5}$	0
A6'	$5 \times 10^{-5}$	250	$2.6 \times 10^{-5}$	200	$3.5 \times 10^{-2}$	50	$1.5 \times 10^{-2}$	150
B3'	$4 \times 10^{-5}$	50	$6 \times 10^{-4}$	100	$4 \times 10^{-3}$	0	$4 \times 10^{-4}$	50
B4'	$1 \times 10^{-6}$	350	$6 \times 10^{-3}$	350	$1 \times 10^{-4}$	0	$1.4 \times 10^{-4}$	50
B5'	$3 \times 10^{-5}$	200	$1 \times 10^{-2}$	100	$1 \times 10^{-3}$	0	$2.6 \times 10^{-4}$	0
B6'	$2.5 \times 10^{-4}$	250	$4 \times 10^{-3}$	150	$7 \times 10^{-3}$	0	$3 \times 10^{-2}$	150
C3'	$1 \times 10^{-3}$	300	$5 \times 10^{-3}$	100	$1 \times 10^{-4}$	0	$7 \times 10^{-5}$	50
C4'	$1 \times 10^{-3}$	150	$5 \times 10^{-4}$	50	$4 \times 10^{-4}$	0	$5 \times 10^{-4}$	40
C5'	$4 \times 10^{-2}$	400	$4 \times 10^{-4}$	300	$3 \times 10^{-3}$	90	$4 \times 10^{-4}$	200
C6'	$1 \times 10^{-5}$	50	$3 \times 10^{-4}$	90	$5 \times 10^{-3}$	0	$7 \times 10^{-3}$	0

Las Tablas 6.4.4, 6.4.5, 6.4.6 y 6.4.7 se muestran los resultados de las mediciones I-V de las heteroestructuras fabricadas en estas tesis separadas por tipo de contacto.

**Tabla 6.4.4.** Resultados de las mediciones I-V de las heteroestructuras con contacto frontal FTO, bicapas de ZnO:F (10%)-SiOx sin y con tratamiento térmico (TT): FTO/ZNO:F/SiOx/Si-p/Au.

HETEROESTRUCTURA Contacto frontal FTO	ID posición	DFS- SiOx (mm)	FLUJO- SRO (SCCM)	FOTOCORRIENTE (órdenes de magnitud)	FOTOVOLTAJE (mV)
<b>SRO sin TT</b>					
FTO/ZNO:F/SRO-3-F10/Si/Au	A3-7	3	10	3	350
FTO/ZNO:F/SRO-4-F10/Si/Au	A4-3	4	10	3	350
FTO/ZNO:F/SRO-5-F10/Si/Au	A5-3	5	10	2	300
FTO/ZNO:F/SRO-6-F10/Si/Au	A6-6	6	10	6	300
FTO/ZNO:F/SRO-3-F20/Si/Au	B3-3	3	20	3	350
FTO/ZNO:F/SRO-4-F20/Si/Au	B4-3	4	20	3	350
FTO/ZNO:F/SRO-5-F20/Si/Au	B5-5	5	20	2	150
FTO/ZNO:F/SRO-6-F20/Si/Au	B6-2	6	20	4	400
FTO/ZNO:F/SRO-3-F30/Si/Au	C3-4	3	30	3	0
FTO/ZNO:F/SRO-4-F30/Si/Au	C4-4	4	30	3	400
FTO/ZNO:F/SRO-5-F30/Si/Au	C5-2	5	30	3	450
FTO/ZNO:F/SRO-6-F30/Si/Au	C6-5	6	30	0	0
<b>SRO con TT</b>					
FTO/ZNO:F/SRO'-3-F10/Si/Au	A3'-5	3	10	5	300
FTO/ZNO:F/SRO'-4-F10/Si/Au	A4'-4	4	10	4	200
FTO/ZNO:F/SRO'-5-F10/Si/Au	A5'-5	5	10	3	150
FTO/ZNO:F/SRO'-6-F10/Si/Au	A6'-3	6	10	3	250
FTO/ZNO:F/SRO'-3-F20/Si/Au	B3'-2	3	20	2	50
FTO/ZNO:F/SRO'-4-F20/Si/Au	B4'-4	4	20	1	350
FTO/ZNO:F/SRO'-5-F20/Si/Au	B5'-1	5	20	3	200
FTO/ZNO:F/SRO'-6-F20/Si/Au	B6'-1	6	20	4	250
FTO/ZNO:F/SRO'-3-F30/Si/Au	C3'-5	3	30	5	300
FTO/ZNO:F/SRO'-4-F30/Si/Au	C4'-4	4	30	5	200
FTO/ZNO:F/SRO'-5-F30/Si/Au	C5'-4	5	30	4	400
FTO/ZNO:f/SRO'-6-F30/Si/Au	C6'-4	6	30	2	50

**Tabla 6.4.5.** Resultados de las mediciones I-V de las heteroestructuras con contacto frontal ITO, bicapas de ZnO:F (10%)-SiOx sin y con tratamiento térmico (TT): ITO/ZNO:F/SiOx/Si-p/Au.

HETEROESTRUCTURA Contacto frontal ITO	ID posición	DFS- SRO (mm)	FLUJO- SRO (SCCM)	FOTOCORRIENTE (órdenes de magnitud)	FOTOVOLTAJE (mV)
<b>SRO sin TT</b>					
ITO/ZNO:F/SRO-3-F10/Si/Au	A3-3	3	10	5	250
ITO/ZNO:F/SRO-4-F10/Si/Au	A4-5	4	10	1	200
ITO/ZNO:F/SRO-5-F10/Si/Au	A5-3	5	10	3	300
ITO/ZNO:F/SRO-6-F10/Si/Au	A6-5	6	10	1	0
ITO/ZNO:F/SRO-3-F20/Si/Au	B3-4	3	20	3	150
ITO/ZNO:F/SRO-4-F20/Si/Au	B4-5	4	20	1	250
ITO/ZNO:F/SRO-5-F20/Si/Au	B5-2	5	20	5	300
ITO/ZNO:F/SRO-6-F20/Si/Au	B6-2	6	20	3	300
ITO/ZNO:F/SRO-3-F30/Si/Au	C3-1	3	30	3	200

ITO/ZNO:F/SRO-4-F30/Si/Au	C4-3	4	30	2	300
ITO/ZNO:F/SRO-5-F30/Si/Au	C5-1	5	30	3	300
ITO/ZNO:F/SRO-6-F30/Si/Au	C6-1	6	30	0	0
<b>SRO con TT</b>					
ITO/ZNO:F/SRO'-3-F10/Si/Au	A3'-5	3	10	5	300
ITO/ZNO:F/SRO'-4-F10/Si/Au	A4'-5	4	10	2	100
ITO/ZNO:F/SRO'-5-F10/Si/Au	A5'-4	5	10	3	150
ITO/ZNO:F/SRO'-6-F10/Si/Au	A6'-3	6	10	3	200
ITO/ZNO:F/SRO'-3-F20/Si/Au	B3'-4	3	20	3	100
ITO/ZNO:F/SRO'-4-F20/Si/Au	B4'-3	4	20	4	300
ITO/ZNO:F/SRO'-5-F20/Si/Au	B5'-5	5	20	3	100
ITO/ZNO:F/SRO'-6-F20/Si/Au	B6'-5	6	20	4	200
ITO/ZNO:F/SRO'-3-F30/Si/Au	C3'-4	3	30	2	150
ITO/ZNO:F/SRO'-4-F30/Si/Au	C4'-4	4	30	2	100
ITO/ZNO:F/SRO'-5-F30/Si/Au	C5'-1	5	30	4	300
ITO/ZNO:f/SRO'-6-F30/Si/Au	C6'-5	6	30	2	100

**Tabla 6.4.6.** Resultados de las mediciones I-V de las heteroestructuras con contacto frontal TOI, bicapas de ZnO:F (10%)-SiOx sin y con tratamiento térmico (TT): TOI/ZNO:F/SiOx/Si-p/Au.

HETEROESTRUCTURA Contacto frontal TOI	ID	DFS-SRO (mm)	FLUJO-SRO (SCCM)	FOTOCORRIENTE (órdenes de magnitud)	FOTOVOLTAJE (mV)
<b>SRO sin TT</b>					
TOI/ZNO:F/SRO-3-F10/Si/Au	A3-1	3	10	3	50
TOI /ZNO:F/SRO-4-F10/Si/Au	A4-4	4	10	2	50
TOI /ZNO:F/SRO-5-F10/Si/Au	A5-5	5	10	3	50
TOI /ZNO:F/SRO-6-F10/Si/Au	A6-1	6	10	2	0
TOI /ZNO:F/SRO-3-F20/Si/Au	B3-4	3	20	2	50
TOI /ZNO:F/SRO-4-F20/Si/Au	B4-4	4	20	2	50
TOI /ZNO:F/SRO-5-F20/Si/Au	B5-1	5	20	1	0
TOI /ZNO:F/SRO-6-F20/Si/Au	B6-1	6	20	1	0
TOI /ZNO:F/SRO-3-F30/Si/Au	C3-5	3	30	1	0
TOI /ZNO:F/SRO-4-F30/Si/Au	C4-4	4	30	1	0
TOI /ZNO:F/SRO-5-F30/Si/Au	C5-4	5	30	3	150
TOI /ZNO:F/SRO-6-F30/Si/Au	C6-5	6	30	2	100
<b>SRO con TT</b>					
TOI/ZNO:F/SRO'-3-F10/Si/Au	A3'-1	3	10	1	0
TOI /ZNO:F/SRO'-4-F10/Si/Au	A4'-4	4	10	1	0
TOI /ZNO:F/SRO'-5-F10/Si/Au	A5'-5	5	10	1	0
TOI /ZNO:F/SRO'-6-F10/Si/Au	A6'-3	6	10	1	50
TOI /ZNO:F/SRO'-3-F20/Si/Au	B3'-3	3	20	1	0
TOI /ZNO:F/SRO'-4-F20/Si/Au	B4'-1	4	20	1	0
TOI /ZNO:F/SRO'-5-F20/Si/Au	B5'-1	5	20	1	0
TOI /ZNO:F/SRO'-6-F20/Si/Au	B6'-1	6	20	0	0
TOI/ZNO:F/SRO'-3-F30/Si/Au	C3'-5	3	30	1	0
TOI /ZNO:F/SRO'-4-F30/Si/Au	C4'-3	4	30	0	0
TOI /ZNO:F/SRO'-5-F30/Si/Au	C5'-4	5	30	2	100
TOI /ZNO:f/SRO'-6-F30/Si/Au	C6'-3	6	30	0	0

**Tabla 6.4.7.** Resultados de las mediciones I-V de las heteroestructuras con contacto frontal Au, bicapas de ZnO:F (10%)-SiOx sin y con tratamiento térmico (TT): Au/ZNO:F/SiOx/Si-p/Au.

<b>HETEROESTRUCTURA</b> <b>Contacto frontal Au</b>	<b>ID</b>	<b>DFS-SRO</b> <b>(mm)</b>	<b>FLUJO-SRO</b> <b>(SCCM)</b>	<b>FOTOCORRIENTE</b> <b>(órdenes de magnitud)</b>	<b>FOTOVOLTAJE</b> <b>(mV)</b>
<b>SRO sin TT</b>					
Au/ZNO:F/SRO-3-F10/Si/Au	A3-3	3	10	3	200
Au /ZNO:F/SRO-4-F10/Si/Au	A4-3	4	10	2	100
Au /ZNO:F/SRO-5-F10/Si/Au	A5-5	5	10	4	300
Au /ZNO:F/SRO-6-F10/Si/Au	A6-2	6	10	3	200
Au /ZNO:F/SRO-3-F20/Si/Au	B3-3	3	20	2	100
Au /ZNO:F/SRO-4-F20/Si/Au	B4-4	4	20	1	50
Au /ZNO:F/SRO-5-F20/Si/Au	B5-2	5	20	1	50
Au /ZNO:F/SRO-6-F20/Si/Au	B6-2	6	20	2	100
Au /ZNO:F/SRO-3-F30/Si/Au	C3-4	3	30	4	200
Au /ZNO:F/SRO-4-F30/Si/Au	C4-1	4	30	1	0
Au /ZNO:F/SRO-5-F30/Si/Au	C5-2	5	30	2	100
Au /ZNO:F/SRO-6-F30/Si/Au	C6-4	6	30	1	50
<b>SRO con TT</b>					
Au/ZNO:F/SRO'-3-F10/Si/Au	A3'-5	3	10	2	100
Au /ZNO:F/SRO'-4-F10/Si/Au	A4'-2	4	10	1	50
Au /ZNO:F/SRO'-5-F10/Si/Au	A5'-2	5	10	1	50
Au /ZNO:F/SRO'-6-F10/Si/Au	A6'-5	6	10	5	150
Au /ZNO:F/SRO'-3-F20/Si/Au	B3'-4	3	20	2	50
Au /ZNO:F/SRO'-4-F20/Si/Au	B4'-4	4	20	2	50
Au /ZNO:F/SRO'-5-F20/Si/Au	B5'-5	5	20	1	0
Au /ZNO:F/SRO'-6-F20/Si/Au	B6'-5	6	20	4	100
Au /ZNO:F/SRO'-3-F30/Si/Au	C3'-5	3	30	2	50
Au /ZNO:F/SRO'-4-F30/Si/Au	C4'-5	4	30	3	50
Au /ZNO:F/SRO'-5-F30/Si/Au	C5'-3	5	30	3	200
Au /ZNO:f/SRO'-6-F30/Si/Au	C6'-4	6	30	0	0