



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MATERIALES ELECTRÓNICOS

“ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DE LA TRANSMITANCIA ÓPTICA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO CON ALUMINIO”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

BENITO JUÁREZ GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. AUGUSTO GARCÍA VALENZUELA

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ

INSTITUTO DE FÍSICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos generales

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi Alma Máter.

Al instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por permitirme el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la dedicación exclusiva a la maestría.

A los miembros de mi comité tutor Dr. Augusto García Valenzuela y Dr. Arturo Rodríguez Gómez así como a los miembros del jurado Dra. Martha Rosete Aguilar, Dr. Juan Carlos Cheang Wong, Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille y Dr. Mayo Villagrán Muniz, por tomarse el tiempo de revisar mi manuscrito y brindarme sus valiosas opiniones que sirvieron para mejorar este trabajo.

Quiero agradecer especialmente a mi asesor el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, que siempre nos da la libertad de trabajar e investigar en nuestras inquietudes y siempre está allí para corregirnos y regresarnos al camino correcto si es que ya estábamos perdidos

Al LaNSBioDyT por el apoyo para la caracterización por AFM y Perfilometría , en particular al Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille y a los técnicos Yasab Ruiz Hernández y Diego Zamarrón Hernández.

Al Ing. Caín González Sánchez del Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo técnico con los equipos de cómputo.

Contenido

1. Resumen	1
2. Procesos ópticos, reflexión, transmisión y absorción.....	2
2.1. Coeficientes que describen los procesos ópticos	2
3. Transmitancia de una película delgada	5
3.1. Película no absorbente	7
3.2. Película absorbente	9
3.3. Reflexiones múltiples.....	11
3.4. Contribución del vidrio	15
3.5. Índice de refracción variable	18
3.6. Variación del coeficiente de absorción	23
3.7. Rugosidad	25
3.8. Índice de refracción efectivo.....	28
3.9. Gama (frecuencia de amortiguamiento).....	29
4. Resultados y discusión.....	31
5. Conclusiones	38
6. Anexos	39
6.1. Electrones ligados	39
6.2. Electrones libres.	42
6.3. Estimación del espesor de una película a partir de su curva de transmitancia.....	43
6.4. Demostración de la ecuación final de transmitancia	45
7. Referencias	47

1. Resumen

En el laboratorio LC-204 de películas delgadas del Instituto de Investigaciones en Materiales se trabaja con semiconductores obtenidos a partir de óxidos metálicos impurificados. En particular, un material que se ha venido trabajando hace algunos años es el óxido de zinc impurificado con aluminio(AZO).

Este material se sintetiza en forma de película delgada, sobre un sustrato de vidrio, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, usando acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y acetilacetonato de aluminio ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$), disueltos en una solución de metanol anhidro, agua desionizada y ácido acético [1].

El AZO es un material con buenas propiedades ópticas y eléctricas, es decir, que tiene buena transmitancia en el espectro visible y una conductividad eléctrica adecuada para ser usado como contacto conductor transparente [2] [3] [4]. En este laboratorio se han logrado crecer películas con una transmitancia óptica promedio alrededor del 80%, y una conductividad eléctrica de 4×10^2 (ohm cm)⁻¹. La importancia de este material radica en que es un candidato viable para sustituir a los contactos de ITO (Óxido de estaño impurificado con Indio) [5], este último es el material que domina el mercado actualmente, sin embargo su costo es mayor que el AZO, debido a que tanto el indio como el estaño, son elementos menos abundantes en la corteza terrestre en comparación con el zinc y el aluminio. De acuerdo con Yaroshevsky [6] el zinc tiene una abundancia en porcentaje de peso (10^{-4} wt%) en la corteza terrestre de 52 y EL aluminio de 77440 , mientras que el Indio es de solo 0.061 y el estaño de 2.5.

Dentro de los procesos de caracterización rutinaria de estas películas se encuentran la perfilometría de barrido, que nos permite conocer el espesor de la película, y la espectroscopía UV-Vis que nos da información sobre la transmitancia en el rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm, las propiedades eléctricas de las películas de AZO tales como conductividad, movilidad, densidad de portadores, se obtienen mediante caracterización por efecto Hall por el método de Van der Pauw [7].

Se puede aprovechar, además, que el espectro de transmitancia obtenido mediante espectroscopia UV-Vis presenta varios máximos y mínimos, a partir de los cuales es posible estimar el espesor de las películas mediante el modelo de Goodman [8].

En la literatura es usual encontrar trabajos que brindan información referente a las propiedades ópticas o a las propiedades eléctricas del AZO [2] [9] [10]. En otros trabajos se desarrollan modelos que permiten estimar los valores de los parámetros ópticos a partir de la curva experimental de transmitancia [11] [12], tales como el índice de refracción, la absorbancia y la reflectancia. Sin embargo no hemos encontrado ningún trabajo que correlacione las propiedades ópticas con las propiedades eléctricas al mismo tiempo.

El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un modelo semiempírico que describa el espectro de transmitancia de una película de AZO como función de la longitud de onda, el cual permita incorporar los parámetros eléctricos, tales como la concentración de portadores de carga y la conductividad eléctrica del material, y que además nos permita visualizar el papel que éstos juegan en el proceso de transmisión. Para satisfacer tal objetivo, en los siguientes capítulos se desarrollará de forma paulatina dicho modelo, mostrando cómo cada nueva contribución nos acerca más al espectro de transmitancia experimental.

2. Procesos ópticos, reflexión, transmisión y absorción

Las diferentes propiedades ópticas observadas en diversos materiales pueden ser clasificadas en tres fenómenos generales llamados reflexión, propagación y transmisión [13] [14] [15].

La reflexión ocurre cuando un haz de luz incide sobre la interfase entre dos medios diferentes, tales como aire y vidrio, una parte de este haz será devuelta por la superficie, es decir, será reflejada, el resto de la luz se transmitirá a través de la interfase y se propagará a través del segundo medio. Mientras la luz se propaga a través del segundo medio pueden ocurrir otros fenómenos tales como, refracción, absorción, esparcimiento, etcétera [15].

La refracción corresponde al fenómeno de desviación respecto a la dirección de propagación que sufre la luz al pasar de un medio a otro cuyos índices de refracción son diferentes; esto también produce un cambio en la velocidad de propagación de la luz. A medida que el haz viaja a través del material va perdiendo energía que puede ser debida a la absorción o bien puede ser debida al esparcimiento por imperfecciones del material o por electrones libres de éste.

Los procesos ópticos se pueden describir por un conjunto de coeficientes que se abordan a continuación.

2.1. Coeficientes que describen los procesos ópticos

La potencia por unidad de área que cruza una superficie en el vacío está dada por el vector de Poynting $\mathbf{S} = c^2 \epsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$, el cuál se usa para definir la irradiancia que es la densidad de flujo radiante promedio por unidad de tiempo que cruza un área unitaria cuya normal es paralela al vector de Poynting, es decir, se define la irradiancia como:

$$I = \langle \mathbf{S} \rangle = \frac{c \epsilon_0}{2} E_0^2 \quad 2.1)$$

La irradiancia es una magnitud real que puede medirse experimentalmente, por ejemplo, con ayuda de un espectrómetro UV-Vis. Como puede apreciarse de la ecuación 2.1 la irradiancia es proporcional al cuadrado de la amplitud de campo eléctrico por lo que la reflectancia y la transmitancia, que son los coeficientes que usaremos para describir los procesos ópticos se definirán en términos de la irradiancia, sin embargo, para el tratamiento analítico usaremos el campo eléctrico.

La reflexión está descrita por el coeficiente de reflexión o reflectancia, el cual se denotará como R y está definido como el cociente de la irradiancia I_r del haz reflejado entre la irradiancia I_i del haz incidente. La transmisión está descrita por el coeficiente de transmisión o transmitancia que se denotará como T y está definido como el cociente de la irradiancia del haz transmitido I_t entre la del haz incidente.

La reflectancia y la transmitancia se relacionan con la amplitud de campo eléctrico reflejado y transmitido respecto a la amplitud de campo incidente a través de las ecuaciones 2.2 respectivamente.

$$R = \left(\frac{E_r}{E_i}\right)^2$$

$$T = \frac{n_t}{n_i} \left(\frac{E_t}{E_i}\right)^2$$
2.2)

Si la incidencia del haz es normal a la superficie y el material es no absorbente se satisface:

$$T + R = 1$$
2.3)

El coeficiente n que describe el proceso de propagación a través del medio, se conoce como índice de refracción n , y está definido como el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la misma dentro del medio [13] [14] [15] [16].

$$n = \frac{c}{v}$$
2.4)

La absorción está descrita en términos del coeficiente de absorción α , el cual está definido como la fracción de la irradiancia absorbida por unidad de longitud dentro del medio [13]. En general si se supone que el haz viaja en dirección z , y que la irradiancia del haz depende de la posición se puede establecer la ecuación diferencial $d(I) = -\alpha I(z) dz$, la cual se integra fácilmente y se conoce como ley de Beer-Lambert [13]:

$$I(z) = I_i e^{-\alpha z}$$
2.5)

El signo menos indica que la irradiancia disminuye con la distancia recorrida por la luz dentro de un medio absorbente, I_i corresponde a la irradiancia del haz incidente.

Tanto el coeficiente de absorción α como el índice de refracción n pueden incorporarse en un solo coeficiente llamado índice de refracción complejo el cual suele escribirse como $\tilde{n} = n + i\kappa$, donde n es la parte real del índice de refracción que se definió en la ecuación 2.4 y κ se conoce como coeficiente de extinción.

Se puede obtener la relación entre α y κ si se considera la propagación de una onda electromagnética plana a través de un medio con índice de refracción complejo. Si la onda se propaga en la dirección z , la dependencia espacial es $E(z) = E_0 e^{ikz}$, donde k es el vector de onda de la luz y E_0 es la amplitud del campo eléctrico en $z = 0$. La relación entre el número de onda k y la frecuencia angular ω de la luz dentro de un medio dieléctrico es $k = \frac{n\omega}{c}$, donde n es el índice de refracción real definido en la ecuación 2.4. Esta relación se puede generalizar al sustituir el índice de refracción real por el índice de refracción complejo \tilde{n} , de este modo el número de onda puede reescribirse como $k = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c}$, el cual, al ser sustituido en la ecuación de dependencia espacial de campo eléctrico conduce a la ecuación 2.6:

$$E(z) = E_0 e^{i\left((n+i\kappa)\frac{\omega}{c}z\right)}$$
2.6)

La cual es posible escribir como:

$$E(z) = E_0 e^{-\kappa \omega \frac{z}{c}} e^{i \omega \frac{zn}{c}} \quad 2.7)$$

Dado que la irradiancia es proporcional al cuadrado de la amplitud de campo eléctrico, ecuación 2.1, podemos comparar la ecuación 2.7 elevada al cuadrado con la ley de Beer-Lambert, ecuación 2.5, y concluir que el coeficiente de absorción se relaciona con el coeficiente de extinción a través de la ecuación 2.8 [13].

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad 2.8)$$

Es posible entonces reescribir la ecuación 2.7 en términos del coeficiente de absorción, al despejar κ de la ecuación 2.8, y de la longitud de onda. Usando la relación entre la frecuencia angular y el número de onda es $k = \frac{n\omega}{c}$, y la relación del número de onda con la longitud de onda es $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, al sustituir en 2.7 se obtiene:

$$E(z) = E_0 e^{-\alpha z} e^{i \frac{2\pi n z}{\lambda}} \quad 2.9)$$

La primera función exponencial que aparece en la ecuación 2.9 es simplemente la ley de Beer-Lambert que muestra que para un coeficiente de absorción no nulo habrá un decaimiento exponencial en función de la distancia atravesada por la luz dentro del medio, la segunda exponencial muestra el cambio de fase de la onda al atravesar el material.

La ecuación 2.8 muestra que el coeficiente de absorción es función de la longitud de onda, por lo que para haces de luz de diferentes frecuencias habrá un coeficiente de absorción diferente.

Al igual que el coeficiente de absorción, la componente real del índice de refracción complejo es función de la longitud de onda y esta dependencia será desarrollada en la sección 3.5

3. Transmitancia de una película delgada

Dado que las películas de AZO se pretenden usar como contacto conductor transparente(CCT), es importante que su transmitancia en el rango del espectro visible sea comparable con la transmitancia promedio de las películas de ITO, que como se mencionó con anterioridad, es el CCT con mejores propiedades eléctricas y ópticas del mercado. Se han reportado películas de ITO, sintetizadas mediante diferentes técnicas tales como “Jet nebulizer spray”, “sol-gel”, “Pulsed laser deposition”, entre otras, con transmitancias promedio de entre 80% y 90% en el rango del espectro visible (400 nm - 700 nm) [17] [18] [19] [20]. Con la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, que es la que se usa para crecer nuestras películas de AZO, la máxima transmitancia promedio que se ha logrado obtener está alrededor del 80%, la cual está en el límite inferior de la transmitancia promedio de las películas de ITO, sin embargo, se considera como una transmitancia aceptable¹.

La figura 3.1 muestra los espectros de transmitancia obtenido mediante espectroscopia UV-Vis de seis películas de óxido de zinc impurificado con aluminio de diferentes espesores. En las seis imágenes se ha colocado una línea en color rojo que indica donde se encuentra el 80% del valor de transmitancia para hacer la comparación con los espectros experimentales, en este caso el valor promedio de la transmitancia experimental se calcula en el rango de 400 a 800 nm. De igual manera en cada gráfica aparece una leyenda, la cual indica el nombre que se le asignó a la muestra al momento de ser depositada y el espesor que se predijo teóricamente usando la ecuación final de transmitancia que se desarrollará en este trabajo, por ejemplo, en la gráfica **a)** de la figura 3.1, la muestra se nombró BAZO05, y el espesor predicho teóricamente fue de 234 nm.

¹ Se considera como una transmitancia promedio aceptable al 80% ya que es necesario considerar otros factores para tener un criterio de comparación, por ejemplo, para el depósito de películas de ITO cuya transmitancia se encuentra cerca del 90% se usan técnicas que requieren alto vacío tales como “Electron beam evaporation” [20], mientras que el rocío pirolítico es una técnica que se trabaja a presión atmosférica.

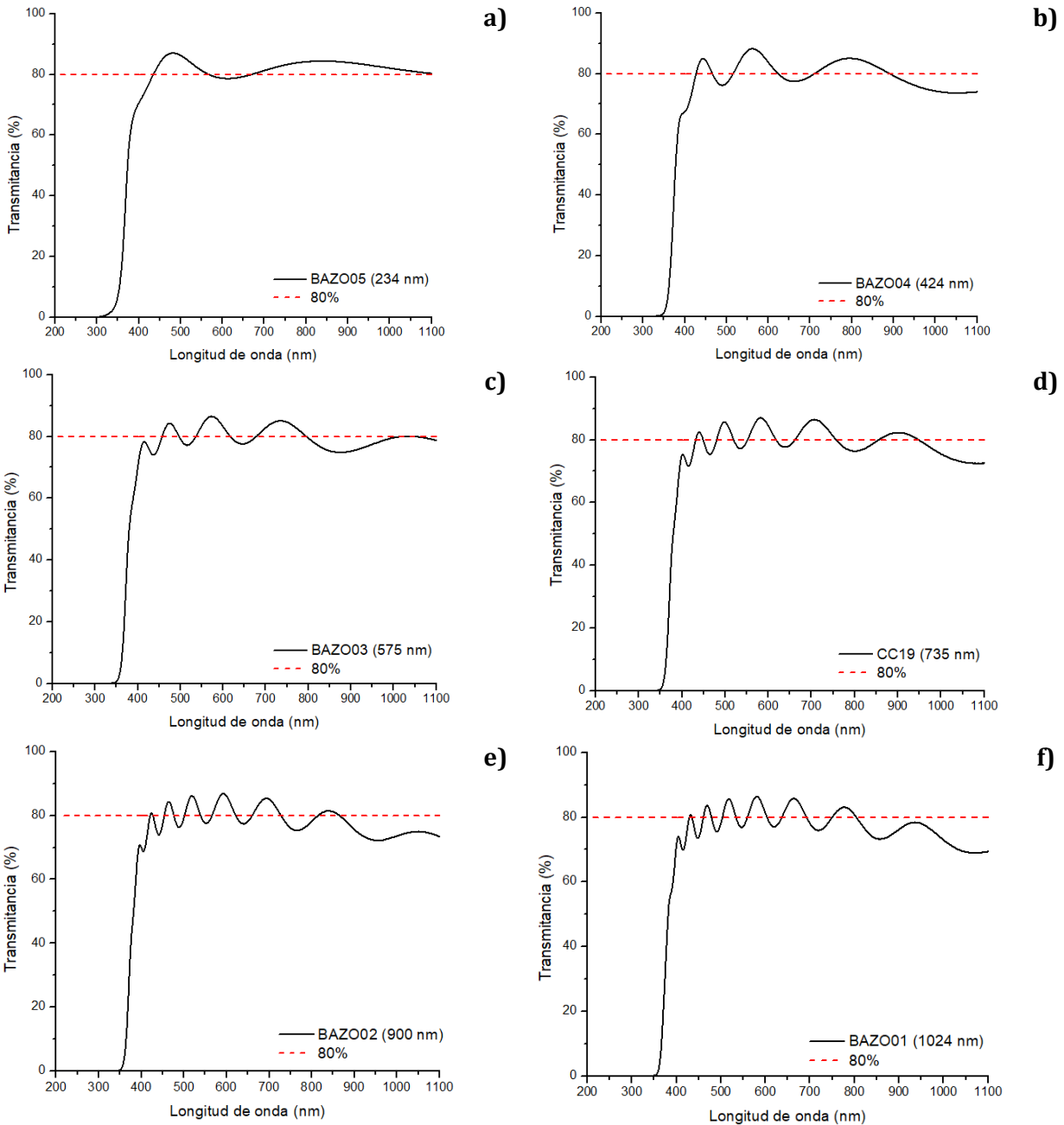


Figura 3.1. Se muestran seis curvas típicas de películas delgadas de AZO de diferentes espesores en color negro, la línea punteada, en color rojo, indica el 80% de transmitancia.

Es importante distinguir cuatro aspectos que se deben destacar de este conjunto de curvas, desde la más delgada con un espesor de 234 nm hasta la más gruesa con un espesor de 1024 nm:

1. Todas presentan un patrón de máximos y mínimos en el rango de longitudes de onda mayores a 350 nm.
2. En el rango de 400 a 800 nm el espectro de transmitancia oscila alrededor de la línea roja, es decir alrededor del 80% de transmitancia.
3. Presentan una absorción abrupta cerca de los 350 nm.
4. El número de máximos y mínimos aumenta conforme aumenta el espesor de la película.

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo es que mediante un modelo semiempírico se pueda ajustar una curva teórica a los datos experimentales del espectro de transmitancia de las películas de AZO. Para tal fin se desarrollará de forma progresiva una ecuación que vaya incorporando diferentes aspectos físicos de la película, tales como el espesor, la banda de absorción del AZO, la rugosidad etc.

3.1. Película no absorbente.

El caso más simple de modelo que se puede proponer es suponer que la película es una fina capa de material dieléctrico de espesor d , rodeada de aire, cuyo índice de refracción es constante y que es no absorbente. Dado que no hay absorción, solo habrá reflexión y transmisión cuando un haz de luz monocromático incida sobre su superficie. Figura 3.2.

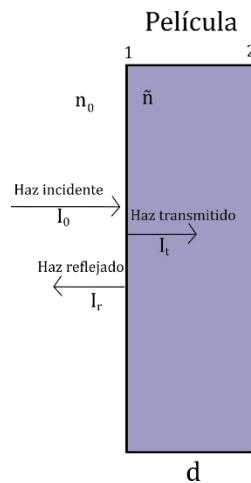


Figura 3.2. Se muestra la película en la cual se ha exagerado el grosor, los números 1 y 2 indican las interfaces 1 y 2 las cuales son aire- película y película- aire respectivamente, se debe notar que los haces incidente, reflejado y transmitido son colineales pero se han dibujado separados por fines didácticos.

Es posible llegar a una ecuación para la transmitancia de la película en este caso, para tal efecto se puede seguir el siguiente análisis.

Supongamos que un haz polarizado linealmente y cuya amplitud de campo eléctrico asociado es E_0 incide de forma normal sobre la superficie de la película, como se muestra en la figura 3.2. Las amplitudes de campo eléctrico de los haces reflejado y transmitido en los puntos que se encuentran inmediatamente después de la superficie serán respectivamente.

$$E_{1r} = E_0 r_1 \quad 3.1)$$

$$E_{1t} = E_0 t_1 \quad 3.2)$$

Donde r_1 y t_1 son los coeficientes de reflexión y de transmisión de la interface 1. El haz transmitido por la superficie 1, que es E_{1t} , llegará a la interface 2, donde dará lugar a un segundo haz reflejado y un segundo haz transmitido cuyas amplitudes serán

$$E_{2r} = E_0 t_1 r_2 e^{\frac{2i\pi nd}{\lambda}} \quad 3.3)$$

$$E_{2t} = E_0 t_1 t_2 e^{\frac{2i\pi nd}{\lambda}} \quad 3.4)$$

Donde r_2 y t_2 son los coeficientes de reflexión y de transmisión de la interface 2, y el término $\frac{2i\pi nd}{\lambda}$, que es el argumento de la exponencial, corresponde al cambio de fase que sufre el haz al atravesar el medio.

Los coeficientes de reflexión y transmisión están determinados por los índices de refracción de cada lado de la interface 1 y 2, que en este caso es aire y película de AZO, si el índice de refracción del aire se representa como n_a y el de la película como n_p estos coeficientes según las ecuaciones de Fresnel en incidencia normal quedan determinados por las ecuaciones:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{n_p - n_a}{n_p + n_a} \\ t_1 &= \frac{2n_a}{n_a + n_p} \\ r_2 &= \frac{n_a - n_p}{n_a + n_p} \\ t_2 &= \frac{2n_p}{n_a + n_p} \end{aligned} \quad 3.5)$$

Recordando cómo se relaciona la transmitancia óptica, ecuación 2.2, con las amplitudes de campo eléctrico tenemos que:

$$T = \frac{n_p n_a}{n_a n_p} \left(\frac{|E_{2t}|}{|E_0|} \right)^2 = (t_1 t_2)^2 \left| e^{\frac{2i\pi nd}{\lambda}} \right|^2 \quad 3.6)$$

Donde se debe recordar que el cuadrado de la amplitud un numero complejo es $|Z|^2 = ZZ^*$ por lo que $\left| e^{\frac{2i\pi nd}{\lambda}} \right|^2 = 1$.

Al sustituir las ecuaciones 3.5 en 3.6 se obtiene que la ecuación de transmitancia.

$$T = \frac{16n_a^2 n_p^2}{(n_a + n_p)^4} \quad 3.7)$$

Para comprender el resultado que se acaba de obtener, se comparará la transmitancia predicha por la ecuación 3.7 con los datos experimentales de una película de AZO, la cual se nombró Grog 16, para lo cual se tomaron las siguientes consideraciones.

El índice de refracción del aire se supone con valor igual a 1, mientras que el índice de refracción de la película lo tomamos del artículo de Rivera [21], en el que se reporta un índice de refracción promedio de 1.95 para una película de espesor 1054 nm. Se usó este valor ya que el espesor de la película que se tomó como ejemplo, Grog 16, tiene un espesor parecido al de la película reportada en el artículo de Rivera.

Sustituyendo estos valores de los índices de refracción en la ecuación 3.7, se obtiene un valor constante para la transmitancia igual al 80.3%, el cual se gráfica en color rojo en la figura 3.3. En esta figura también se ha agregado el espectro experimental de transmitancia de la muestra Grog16.

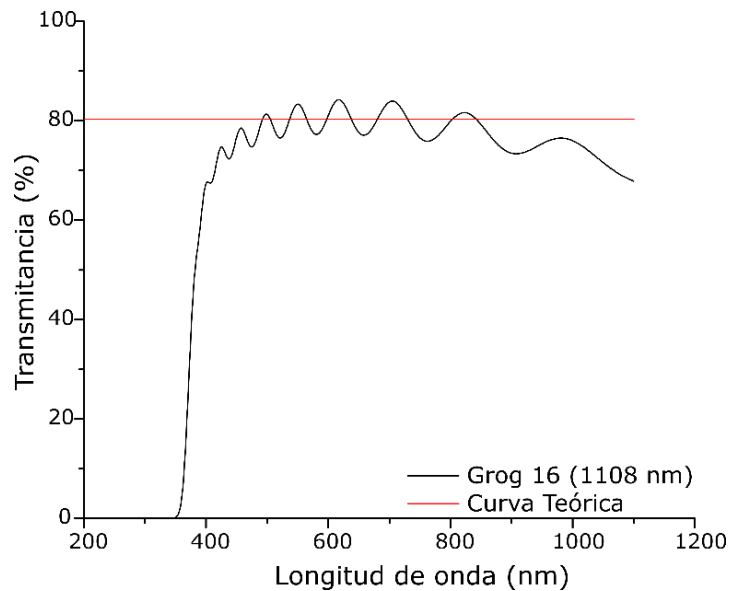


Figura 3.3. El espesor de la muestra Grog 16 que se está usando como modelo corresponde al espesor predicho por nuestro modelo, ya que los espesores obtenidos mediante perfilometría y mediante interferencia difieren considerablemente de los datos experimentales, como se verá más adelante.

Es claro que el resultado anterior está alejado de la realidad, ya que el espectro de transmitancia experimental presenta oscilaciones (máximos y mínimos), sin embargo, es un buen comienzo para el modelo ya que muestra la importancia de tomar en cuenta otros factores que afectan a la transmitancia.

3.2. Película absorbente

Para llegar a una expresión de la transmitancia que incluya la absorción se puede seguir un análisis parecido al de la película no absorbente, sección 3.1.

Sea nuevamente E_0 la amplitud de campo eléctrico de un haz de luz polarizado linealmente que incide normalmente sobre la superficie de la película. Las amplitudes de campo eléctrico de los haces reflejado y transmitido en los puntos que se encuentran inmediatamente después de la superficie 1 están dados por las ecuaciones 3.3 y 3.4 respectivamente. El haz transmitido decaerá un factor $e^{\frac{1}{2}\alpha d}$ al atravesar la película, en virtud de la ley de Beer, por lo que al llegar a la interface 2 tendrá una amplitud igual a:

$$E_{1t} = E_0 t_1 e^{-\frac{1}{2}\alpha d} e^{\frac{2i\pi nd}{\lambda}} \quad 3.8)$$

Donde d es el espesor de la película, de esta forma tendremos un segundo haz reflejado y un segundo haz transmitido cuyas amplitudes serán

$$E_{2r} = E_0 t_1 r_2 e^{-\frac{1}{2}\alpha d} e^{\frac{2i\pi nd}{\lambda}} \quad 3.9)$$

$$E_{2t} = E_0 t_1 t_2 e^{-\frac{1}{2}\alpha d} e^{\frac{2i\pi nd}{\lambda}} \quad 3.10)$$

Usando nuevamente las ecuaciones 3.5 para los coeficientes de reflexión y refracción, y recordando cómo se relaciona la transmitancia con las amplitudes de campo eléctrico, ecuación 2.2, tenemos que la transmitancia teórica será:

$$T = \frac{16n_A^2 n_p^2}{(n_A + n_p)^4} e^{-\alpha d} \quad 3.11)$$

La ecuación 3.1 es similar a la ecuación 3.7, solo difieren en el término $e^{-\alpha d}$ correspondiente a la absorción, esto muestra que la transmitancia promedio disminuirá mientras más gruesa sea la película, lo cual sí está acorde con los datos experimentales como es de esperarse por la ley de Beer-Lamber. Nuevamente podemos calcular el valor de la transmitancia usando un índice de refracción igual a uno para el aire y de 1.95 para la película, y coeficiente de absorción es igual a $2 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$, este valor se justificará en la sección 3.5, cuando se discuta la manera de calcular el coeficiente de extinción.

La figura 3.4 muestra en color azul la gráfica de la transmitancia teórica calculada con la ecuación 3.11 la cual resulta ser del 78.7%. Como se observa al comparar esta transmitancia con la transmitancia experimental calculada en la sección 3.1 que aparece en color rojo, existe una reducción de esta, pero su valor sigue siendo constante.

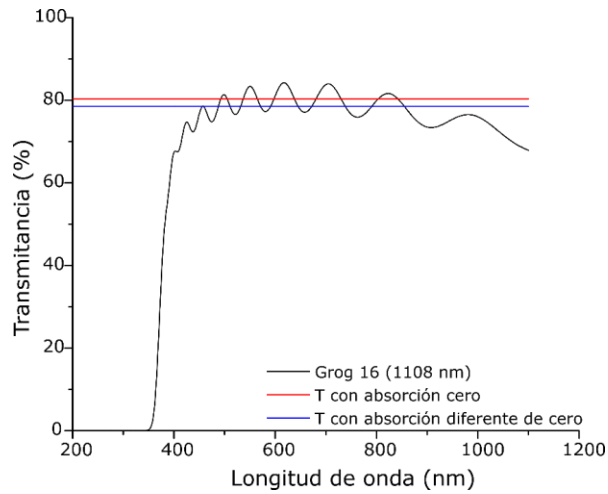


Figura 3.4. Se observa una disminución en la transmitancia al incorporar un valor para el coeficiente de absorción diferente de cero.

El asunto que se discutirá a continuación es: ¿cómo el espesor de la película determina la existencia de máximos y mínimos en la curva de transmitancia? ya que, como se puede encontrar en la literatura [11] [13] [14], cuando el espesor es el adecuado aparecen efectos de interferencia debido a las múltiples reflexiones que puede sufrir un haz que se propaga a través de la película.

3.3. Reflexiones múltiples

Comencemos la discusión a partir de la ecuación 3.9 que corresponde al haz reflejado en la superficie 2.

$$E_{2r} = E_0 t_1 r_2 e^{-\frac{1}{2}\alpha d} e^{\frac{2i\pi n d}{\lambda}} \quad 3.9)$$

Podemos reescribir esta ecuación combinando las dos exponenciales si definimos $\beta = \frac{2\pi d \tilde{n}}{\lambda}$, de este modo la amplitud del haz reflejado por la segunda interface queda expresado como:

$$E_{2r} = E_0 t_1 r_2 e^{i\beta} \quad 3.12)$$

Este haz recorrerá hacia la izquierda nuevamente el espesor d de la película hasta llegar a la interface 1 donde se reflejará con y su nueva amplitud será

$$E_{3r} = E_0 t_1 r_1 r_2 e^{2i\beta} \quad 3.13)$$

Este haz nuevamente viajará una distancia d hasta llegar a la interface 2 con una amplitud igual a:

$$E_{4r} = E_0 t_1 r_1^2 r_2^2 e^{3i\beta} \quad 3.14)$$

Como se muestra en la figura 3.5.

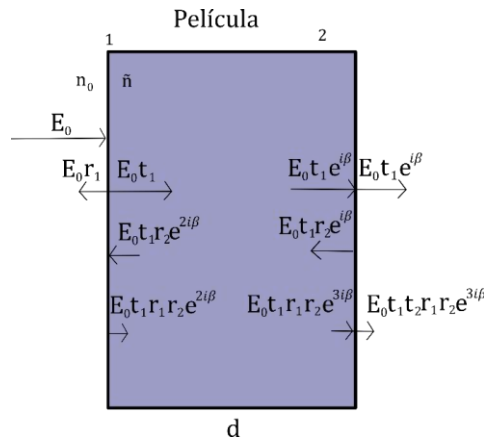


Figura 3.5. Se ejemplifica el comportamiento de un haz de luz cuya amplitud de campo eléctrico es E_0 , se debe tomar en cuenta que todos los haces son colineales, pero se han dibujado por separado para dejar clara la idea.

Siguiendo este razonamiento es fácil ver que para el haz-j-reflejado su amplitud será:

$$E_{jr} = E_0 t_1 r_1^{j-2} r_2^{j-2} e^{(j-1)i\beta} \quad 3.15)$$

La amplitud del campo electrico total será igual a la suma de todos estos haces reflejados, podemos asi establecer la ecuación:

$$E_{Tr} = E_0 t_1 e^{i\beta} \sum_{j=2}^{\infty} r_1^{j-2} r_2^{j-2} e^{(j-2)i\beta} \quad 3.16)$$

Donde E_{Tr} representa a amplitud total debida a la contribución de todos los haces reflejados. Se puede reescribir esta ecuación haciendo el cambio de indices $j - 2 = m$, y definiendo el termino $r_1 r_2 e^{2i\beta} = \Gamma$ de tal forma que la ecuacion 3.16 se convierte en:

$$E_{Tr} = E_0 t_1 e^{i\beta} \sum_{m=0}^{\infty} \Gamma^m = E_0 t_1 e^{i\beta} \frac{1}{1 - \Gamma} \quad 3.17)$$

Como puede observarse, la ecuación 3.17 contiene una serie geométrica, la cual converge si $|r_1 r_2 e^{2i\beta}| = |\Gamma| < 1$, lo cual en nuestro caso siempre ocurre.

Por lo que la intensidad total del campo antes de salir de la segunda interface es:

$$E_T = E_0 t_1 e^{i\beta} \frac{1}{1 - \Gamma} \quad 3.18)$$

Dado que nos interesa la amplitud total del campo eléctrico del lado derecho de la interfase 2, basta mutiplicar este resultado por el coficiente de transmisión de la superficie 2.

$$E_T = E_0 t_1 t_2 e^{i\beta} \frac{1}{1 - \Gamma} \quad 3.19)$$

Ahora es posible dar una ecuación la transmitancia total cuando se presentan reflexiones multiples dentro de la película, dado que se está suponiendo que la película está rodeada por aire, cuyo índice de refracción es 1, se puede escribir:

$$T = \left(\frac{E_{tf}}{E_0}\right)^2 = \left|t_1 t_2 e^{i\beta} \frac{1}{1 - \Gamma}\right|^2 \quad 3.20)$$

$$T = |t_1|^2 |t_2|^2 \left| \frac{e^{i\beta}}{1 - r_1 r_2 e^{2i\beta}} \right|^2 \quad 3.21)$$

Es fácil mostrar que esta ecuación se reduce a la ecuación 3.22, ver anexo 6.4:

$$T = \frac{|t_1|^2 |t_2|^2 e^{-\alpha d}}{1 - 2|r_1||r_2| \cos \phi e^{-\alpha d} + |r_1|^2 |r_2|^2 e^{-2\alpha d}} \quad 3.22)$$

Donde $\phi = \frac{4\pi n d}{\lambda}$.

Es claro, de la ecuación 3.22, que la transmitancia oscila con dependencia en la longitud de onda, esto se pone de manifiesto en el argumento del coseno del denominador. Se aprovechará la ecuación 3.22 para mostrar cómo el espesor afecta la posición de los máximos y mínimos.

En la introducción se mencionó que el espesor de las películas se puede medir de manera indirecta usando la ubicación, respecto a la longitud de onda, de los máximos y mínimos del espectro de transmitancia, Goodman menciona que es posible estimar el espesor si se consideran únicamente la ubicación de los máximos, los mínimos o ambos al mismo tiempo [8], ver anexo 6.3.

La figura 3.6 muestra 4 gráficas, en color rojo se muestra la curva teórica obtenida para la transmitancia usando la ecuación 3.22, nuevamente se han usado las ecuaciones 3.5 para calcular los coeficientes de reflexión y transmisión, se ha supuesto que el índice de refracción del aire, de la película así como el coeficiente de absorción son constantes e iguales a 1, 1.95 y $2 \times 10^{-5} \text{nm}^{-1}$ respectivamente. En color negro se muestra el espectro de transmitancia experimental de la muestra Grog 16, las cuatro imágenes tienen dos leyendas en la parte inferior derecha, la primera es Grog16(1108) que indica el nombre de la muestra Grog16 y el espesor calculado.

La tabla 3.1 muestra los espesores calculados usando el modelo de Goodman al tomar en cuenta Máximo y mínimos, solo máximos y solo mínimos, también se ha incluido el espesor calculado por perfilometría de barrido.

Tabla 3.1 Se muestran los diferentes valores del espesor de la muestra Grog 16.

Espesor por perfilometría	Máximos y mínimos	Sólo máximos	Sólo mínimos
983 nm	1279 nm	1166 nm	1049 nm

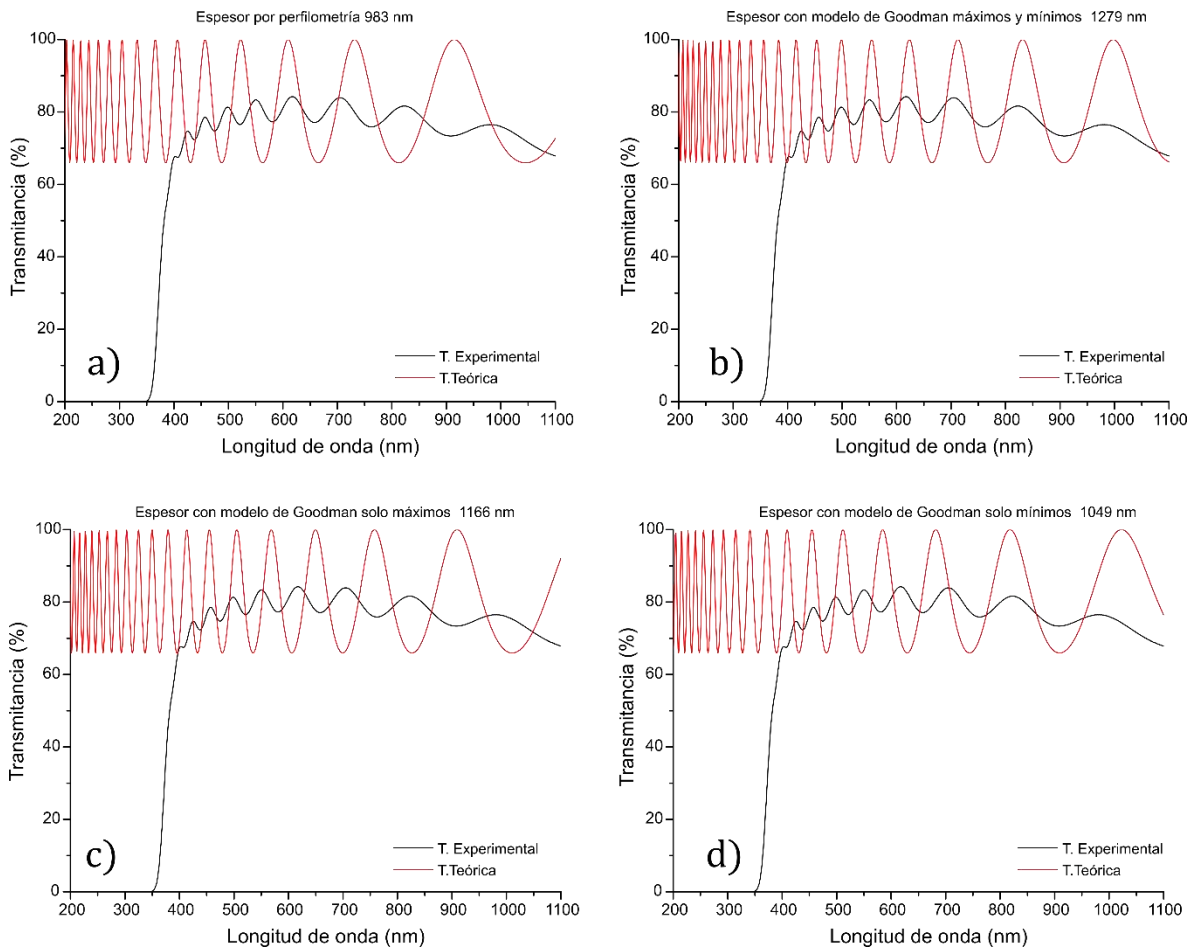


Figura 3.6. En color negro se muestra la curva teórica obtenida con la ecuación 3.22, para cada una se usó un espesor diferente, por perfilometría a), y con el modelo de Goodman usando máximos y mínimos consecutivos b), solo máximos consecutivos c) y solo mínimos consecutivos d).

Hay ciertos aspectos que se deben destacar de este conjunto de gráficas:

- La curva teórica, en color rojo, presenta un patrón de máximos y mínimos que se extienden en el rango de longitudes de onda de 190nm a 1100 nm, sin embargo la región que nos interesa que se ajuste a los datos experimentales, en color negro, esta en la región de longitudes de onda mayores a 350 nm. Al hacer una inspección de las cuatro imágenes, es posible darse cuenta que los picos de la curva teórica que ubica de forma correcta los máximos y mínimos de los datos experimentales son aquellos obtenidos al usar un espesor de 1279 nm obtenido al usar máximos y mínimos en el modelo de Goodman.
- Se observa que la transmitancia teórica oscila entre valores del 65% y casi el 100%, sin embargo su promedio en el rango de 400 a 800 nm se encuentra alrededor del 80%.
- la curva teórica no logra predecir la caída de la transmitancia experimental que ocurre cerca de los 350 nm.

Como se puede concluir, la ecuación 3.22 revela que el espesor de la película es del orden adecuado para que los efectos de interferencia sean notorios, por lo que es un factor importante a considerar para la localización de los máximos y mínimos.

En la siguiente sección se tomará en cuenta el hecho de que la película yace sobre un sustrato de vidrio, el cual no se ha considerado hasta el momento, por lo que la transmitancia también debe verse afectada por las propiedades ópticas de este.

3.4. Contribución del vidrio

Hasta el momento solo se ha considerado la transmitancia de la película sin tomar en cuenta la pérdida de energía por reflexión debida al sustrato de vidrio. Dado que el vidrio es un material no conductor y transparente se puede suponer como no absorbente y demás, al tener un espesor grande comparado con las longitudes de onda de la luz, los efectos de interferencia serán debidos únicamente a la película.

Para poder incorporar los efectos del vidrio es necesario hacer un ajuste a la ecuación 3.22 y redefinir algunos de los términos involucrados. En el caso anterior, donde no se consideró al vidrio, los coeficientes de transmisión t_1 y t_2 estaban dados por la ecuación 3.5 y únicamente dependían del índice de refracción de la película y del aire, sin embargo al incluir el vidrio, el término t_2 que corresponde al coeficiente de transmisión de la interface 2, que ahora es película-vidrio, se calculará usando la ecuación 3.23. En este caso t_1 se no cambia.

$$t_2 = \frac{2n_p}{n_p + n_g} \quad 3.23)$$

Donde n_g es el índice de refracción del vidrio. También aparece un tercer coeficiente de transmisión perteneciente a la interface vidrio-aire, que se calculará con la ecuación 3.24:

$$t_3 = \frac{2n_g}{n_a + n_g} \quad 3.24)$$

El coeficiente de reflexión r_2 de la interface 2 también se modifican, quedando como:

$$r_2 = \frac{n_g - n_p}{n_g + n_p} \quad 3.25)$$

Y agregamos un tercer coeficiente de reflexión perteneciente a la interface vidrio-aire.

$$r_3 = \frac{n_a - n_g}{n_a + n_g} \quad 3.26)$$

Es importante notar que el índice de refracción del vidrio es función de la longitud de onda del haz incidente, esta variación del índice se puede incorporar con base en el artículo de Swanepoel [11], en el cual se encuentra que para un sustrato de vidrio, sin película, la ecuación de transmitancia para es

$T_g = \frac{2n_g}{n_g^2 + 1}$, de la cual es posible despejar al índice de refracción n_g , quedando como:

$$n_g = \frac{1}{T_g} + \left(\frac{1}{T_g^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.27)$$

La ecuación 3.27 nos permite calcular el índice de refracción en función de la transmitancia del vidrio, es decir, si se conoce el valor experimental de transmitancia del sustrato para un haz de luz de cierta longitud de onda, entonces es posible asociar para esa longitud de onda un índice de refracción del vidrio, más aún, si se tiene un conjunto de valores de transmitancia en el rango de longitudes de onda de nuestro interés, 350 a 800 nm, se puede tener un conjunto de valores del índice de refracción para el vidrio. Este conjunto de valores de transmitancia se puede obtener directamente de un espectro de transmitancia de un sustrato de vidrio, mediante espectroscopia UV-Vis, el equipo usado para tal fin arroja un archivo de datos que contiene la transmitancia y la longitud de onda correspondiente.

Usando este índice de refracción variable del vidrio se puede entonces calcular los coeficientes de transmisión y reflexión en las superficies 2 y 3, ecuaciones 3.23-3.26,

Para tener una ecuación de la transmitancia final, es decir aquella que se obtiene una vez que el haz ha cruzado la película y el sustrato de vidrio, basta multiplicar la ecuación 3.22 por $\frac{t_3^2}{(1-r_2^2 r_3^2)}$.

$$T = \frac{t_3^2}{(1-r_2^2 r_3^2)} \frac{t_1^2 t_2^2 e^{-\alpha d}}{(1-2r_1 r_2 \cos \phi e^{-\alpha d} + r_1^2 r_2^2 e^{-2\alpha d})} \quad 3.28)$$

Donde el término $\frac{t_3^2}{(1-r_2^2 r_3^2)}$ corresponde a la transmitancia del vidrio, que no es afectada por las reflexiones múltiples. Esta última ecuación, 3.28 será la ecuación general de transmitancia, los cambios posteriores que se lleguen a realizar será únicamente en la forma de calcular los términos que aparecen en ella.

Se puede graficar la transmitancia teórica, ecuación 3.28, con las siguientes consideraciones.

Se supone un índice de refracción del aire igual a 1, un índice de refracción para el AZO constante e igual a 1.95, el índice de refracción del vidrio se calcula para cada longitud de onda usando la ecuación 3.27 y los datos experimentales de un espectro de transmitancia del vidrio obtenido mediante espectroscopia UV-Vis, también se asume un coeficiente de absorción del AZO igual a $2 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$. Los coeficientes de transmisión y reflexión de las interfaces 2 y 3 se calculan usando las ecuaciones 3.23-3.26 mientras que para la interface 1 se usan las ecuaciones 3.5. Como espesor de la película usaremos 1279 nm, que corresponde al calculado por el método de Goodman al usar máximo y mínimos.

La curva teórica obtenida al graficar la ecuación 3.28 bajo estas consideraciones se muestra en la figura 3.7

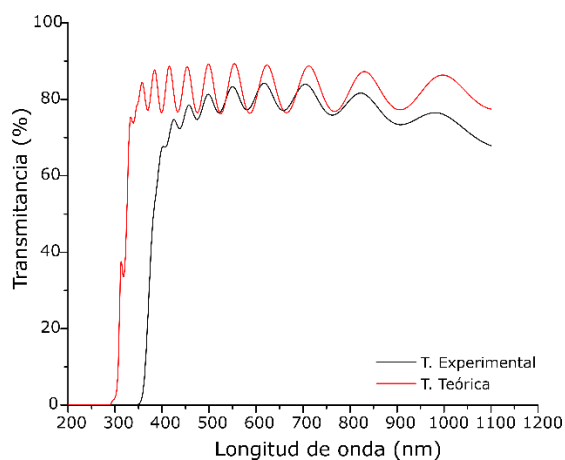


Figura 3.7. La curva roja muestra la transmitancia teórica que se obtiene al considerar que la película se encuentra sobre un vidrio, en color negro aparece el espectro de transmisión experimental de la muestra Grog 16.

La curva teórica, en color rojo, presenta una caída de la transmitancia cerca de los 300 nm, la cual se encuentra en la región de resonancia del vidrio, esta ocurre en la región de longitudes de onda del ultra violeta, no se debe olvidar que esta transmitancia es propia de la configuración película más vidrio. También es notoria una disminución en la amplitud de los máximos y mínimos, en comparación a los obtenidos sin considerar el vidrio, figura 3.6.

Se debe destacar que hay un corrimiento de los máximos y mínimos hacia la derecha en comparación a como se encontraban cuando no se consideraba el vidrio, para esto se debe comparar la figura 3.7 con la 3.6 b).

La ecuación 3.27 no es la única que nos permite estimar el índice de refracción del vidrio, también es posible hallar en la literatura un tratamiento mediante una ecuación de Cauchy [15], ecuación 3.29.

$$n_g = 1.52553 + \frac{4824.66 (nm)^2}{\lambda^2} \quad 3.29)$$

Donde λ se encuentra en nm, al utilizar esta expresión para el índice de refracción del vidrio para calcular los coeficientes de reflexión y transmisión, ecuaciones 3.23-3.26, y después de sustituir en la ecuación 3.28 se obtiene una curva teórica como la mostrada en la figura 3.8

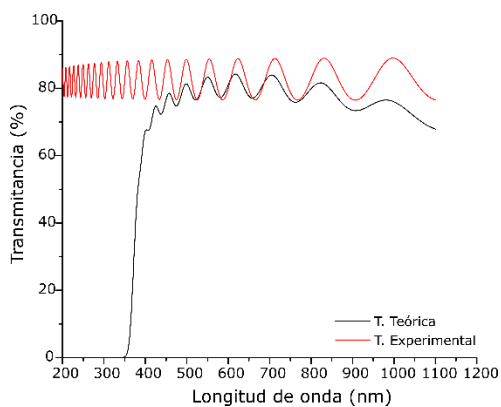


Figura 3.8. En esta curva no aparece la caída abrupta de la transmitancia cerca de los 350 nm, que se observa en la gráfica de la figura 3.7

Para decidir cuál de las dos ecuaciones usar se puede comparar cada grafica obtenida con el espectro de transmitancia del vidrio, como lo muestra la figura 3.9, en la que el espectro de transmitancia del vidrio aparece en color verde.

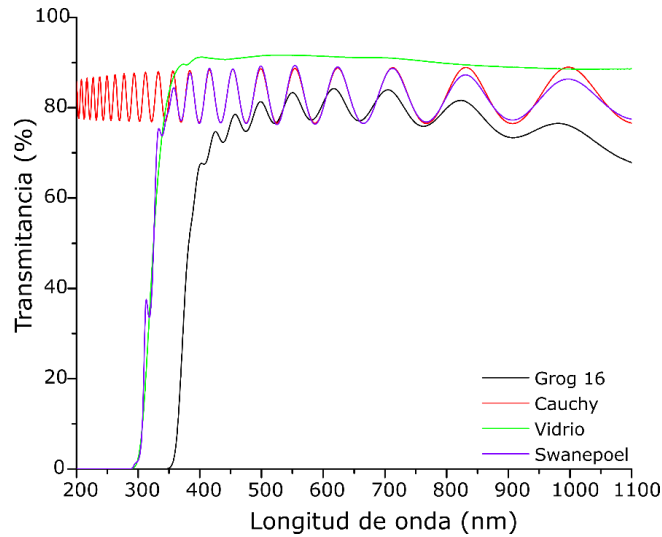


Figura 3.9. La curva en color verde corresponde a la transmitancia del vidrio, la curva roja es la transmitancia teórica del vidrio calculada usando la ecuación de Cauchy para el índice de refracción, mientras que la curva en color morado es la curva de transmitancia obtenida usando la ecuación de Swanepoel para el índice de refracción.

Se aprecia que en el rango de longitudes de onda de 350 a 1100 nm las curvas obtenidas usando la ecuación de Cauchy y Swanepoel difieren mínimamente. Sin embargo, en longitudes de onda menores a 350 nm, la curva obtenida con la ecuación de Cauchy se despega de la transmitancia del vidrio, mientras que la ecuación de Swanepoel se aproxima mejor a los datos experimentales.

Se ha anexado la curva de la película Grog 16 para mostrar la ubicación de los máximos y mínimos y la coincidencia de estos al usar cualquiera de las de las aproximaciones del índice de refracción del vidrio. Dado que la ecuación de Swanepoel es la que se ajusta mejor a los datos del vidrio se decidió usar esta para el modelo desarrollado.

3.5. Índice de refracción variable

Para ampliar el modelo es necesario considerar, al igual que con el vidrio, el hecho de que el índice de refracción de la película depende de la longitud de onda. Para poder introducir esta dependencia es necesario incluir la constante dieléctrica relativa del material $\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Se puede mostrar que tanto la parte real e imaginaria del índice de refracción dependen de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica relativa través de las ecuaciones 3.40 y 3.41 [13].

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.30)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.31)$$

La constante dieléctrica relativa, en función de la frecuencia ω de la luz incidente, se puede estimar usando el modelo del oscilador dipolar de Lorentz [13], en el cual se supone que los electrones, junto con los núcleos a los que están ligados, forman dipolos que se comportan como osciladores amortiguados en presencia de un campo eléctrico externo. Este modelo conduce a las ecuaciones 3.32 y 3.33 para la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica, ver anexo 6.1.

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad 3.32)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad 3.33)$$

Donde ω_0 es la frecuencia natural o característica de los electrones ligados a los núcleos del material y γ una constante de amortiguamiento debida a posibles colisiones de los dipolos.

En la práctica no es posible usar estas ecuaciones para calcular el índice de refracción dado por la ecuación 3.30 ya que el factor de amortiguamiento γ que aparece en las ecuaciones 3.32 y 3.33 no es fácil medir experimentalmente, en su lugar suele usarse una aproximación de la ecuación de dispersión del índice de refracción mediante una ecuación de Sellmeier [22] de la forma:

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E^2} \quad 3.34)$$

Con A, B, C, D, E constantes que deben ser determinadas experimentalmente y λ está en nm . Para poder calcular los coeficientes de reflexión y transmisión, ecuaciones 3.23-326, e incorporar este índice de refracción variable de la película se usaron las constantes reportadas en el artículo de Khelladi para óxido de Zinc [22], tabla 3.3.

Tabla 3.3. Constantes usadas en el artículo de Kehelladi para modelar el índice de refracción del AZO

A	B	$C(nm)$	D	$E(nm)$
2.0065	1.5748E6	1E7	1.5868	260.63

Cabe señalar que la ecuación 3.34 es válida en la región de transparencia ($\gamma \approx 0$), es decir lejos de las frecuencias características o de resonancia, lo cual conduce a suponer que la parte imaginaria de la permitividad eléctrica debida a los electrones ligados es igual cero, ecuación 3.33.

Con estas consideraciones para el índice de refracción de la película, se puede graficar nuevamente la transmitancia teórica en función de la longitud de onda, ecuación 3.28. La curva obtenida se muestra en la figura 3.10.

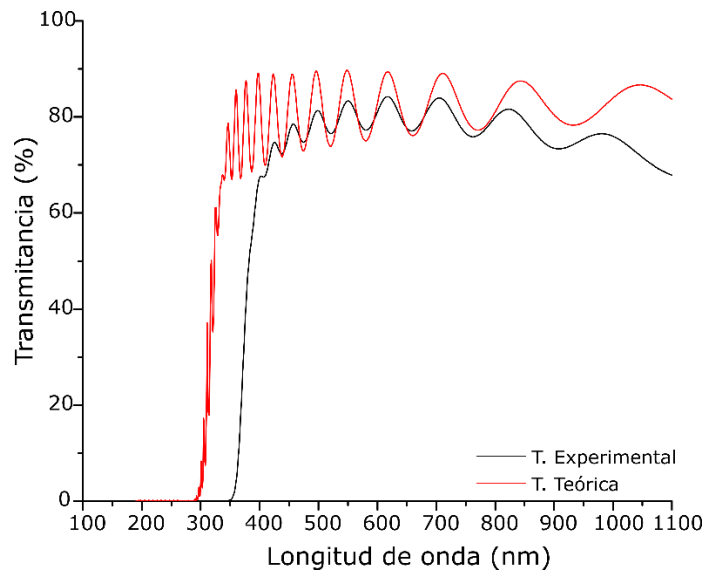


Figura 3.10. La curva roja muestra el comportamiento de la transmitancia al considerar la dependencia del índice de refracción de la película con la longitud de onda, se usó un espesor de 1090 nm.

El espesor de la película que se usó en las secciones previas para calcular la transmitancia teórica fue de 1279 nm, que se calculó con el modelo de Goodman usando máximos y mínimos, sin embargo una vez incorporado el índice de refracción variable de la película en la ecuación 3.28 se hizo necesario modificar este espesor, específicamente se tuvo que reducir a 1090 nm. Esta reducción del espesor se realizó únicamente con prueba y error, es decir se jugó con los valores de espesor hasta encontrar el adecuado para el ajuste.

Si se hubiese usado el espesor de 1279 nm, como en las secciones previas, la curva presentaría un corrimiento hacia derecha, como puede apreciarse en la figura 3.11.

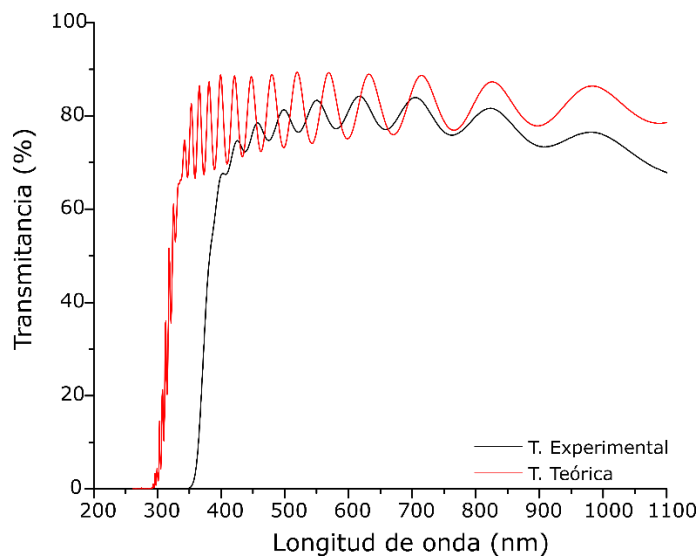


Figura 3.11. Se aprecia como con el espesor de 1279 nm, que se ha usado en los ajustes anteriores, la curva teórica presenta un corrimiento hacia la derecha respecto al espectro experimental, el cual se corrigió al disminuir el espesor de la película a 1090 nm.

Está nueva curva muestra la importancia que tiene tomar en cuenta la dependencia del índice de refracción de la película con la longitud de onda. Sin embargo se deben hacer algunas observaciones al respecto:

1. Las posiciones de máximos y mínimos teóricos no se encuentran en las mismas posiciones que sus correspondientes máximos y mínimos dados por los datos experimentales si se usa el espesor de 1279 nm.
2. La curva teórica predice una caída cerca de los 300 nm, la cual es consecuencia de la absorción del vidrio en la región ultravioleta y no a la película, esto último se puede verificar si observamos la figura 3.9. En color verde se muestra el espectro experimental de transmitancia del vidrio solo, en color negro el espectro experimental de transmitancia de la película sobre virio, y en color morado la curva teórica, es inmediato notar que en una longitud de onda de 300 nm, el espectro del vidrio y la curva experimental tiene la misma caída.

La característica de conductor que tiene el AZO está determinada por la concentración de portadores de carga libres que son el resultado de dopar el ZnO con aluminio, estos también contribuyen en la variación del índice de refracción del material. En la ecuación 3.30 se puede observar que el índice de refracción depende de la permitividad eléctrica del material, que es una cantidad compleja, ecuaciones 3.32 y 3.33, y estas a su vez dependen de los electrones ligados a los núcleos. Sin embargo se pueden extender estas ecuaciones para que incluya a los electrones libres.

Definimos a $\epsilon^f = \epsilon_1^f + i\epsilon_2^f$ como la permitividad eléctrica debida a electrones libres y $\epsilon^b = \epsilon_1^b + i\epsilon_2^b$ como la permitividad eléctrica debida a electrones ligados, entonces la permitividad total será simplemente la suma de ambas.

$$\epsilon_1 = \epsilon_1^b + \epsilon_1^f \quad 3.35)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_2^b + \epsilon_2^f \quad 3.36)$$

Donde ϵ_1 es la componente real de la permitividad eléctrica y ϵ_2 la componente imaginaria. Los superíndices b y f se refieren a electrones ligados (bond) y electrones libres (free) respectivamente.

Los valores de cada componente de la permitividad eléctrica se pueden calcular con las ecuaciones 3.37.

$$\begin{aligned} \epsilon_1^b &= A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E^2} \\ \epsilon_2^b &= 0 \\ \epsilon_1^f &= -\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{\omega^2}{(\omega^4 + \gamma^2 \omega^2)} \\ \epsilon_2^f &= \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{\gamma \omega}{(\omega^4 + \gamma^2 \omega^2)} \end{aligned} \quad 3.37)$$

Donde γ ahora es la frecuencia de amortiguamiento de los electrones libres, ver anexo 6.2, y se puede calcular con la ecuación 3.38. Se está suponiendo que el efecto de los electrones ligados en la parte imaginaria de la permitividad eléctrica ϵ_2^b es despreciable en comparación con la de los electrones libres.

$$\gamma = \frac{Ne^2}{m_e\sigma_0} \quad 3.38)$$

La constante σ_0 es la conductividad eléctrica del material y N la densidad de portadores de carga, los cuales se midieron experimentalmente para la muestra Grog19 mediante efecto Hall por el método Van der Pauw [7].

Para poder comparar la curva teórica que se obtiene con este nuevo cambio y los datos experimentales de transmitancia, requerimos sustituir las ecuaciones 3.37 en 3.35 y 3.36, estas últimas a su vez deben ser sustituidas en 3.30 y 3.31, con lo cual se obtiene una ecuación para el índice de refracción y otra para el coeficiente de extinción que son función de la longitud de onda de la luz incidente y las variables eléctricas de conductividad y densidad de portadores de carga, es decir $n(\lambda, \sigma_0, N)$ y $\kappa(\lambda, \sigma_0, N)$ respectivamente. Los valores de conductividad y de densidad de portadores son igual a $5.67 \times 10^4 (\Omega m)^{-1}$ y 3.85×10^{26} respectivamente, los cuales se obtuvieron de manera experimental para la muestra Grog16. Una vez que conocemos la forma funcional del índice de refracción de la película podemos calcular los coeficientes de transmisión y de reflexión con las ecuaciones 3.23-3.26 y posteriormente usar estos valores en 3.28 para calcular la transmitancia. La curva teórica de transmitancia se presenta en color rojo en la figura 3.12.

Una vez incorporada la contribución de electrones libres en el índice de refracción de la película, fue necesario modificar el espesor nuevamente para hacer que los máximos y mínimos coincidieran con los datos experimentales, en este caso se aumentó de 1090 nm a 1108 nm. Este nuevo espesor, como se verá en el resto del desarrollo del modelo, ya no varía, por lo que este es el espesor que se acepta como el correcto para la película. De usar el espesor de 1090 nm o 1279 nm la curva presenta un corrimiento a la izquierda y a la derecha respectivamente, como se muestra en la figura 3.13, se puede ver este efecto por ejemplo en una longitud de onda de 625 nm.

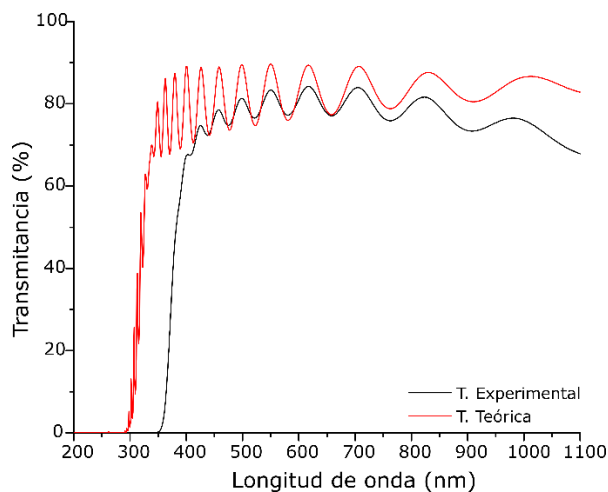


Figura 3.12. La curva roja muestra el comportamiento teórico de la transmitancia al incluir la contribución de los electrones libres al índice de refracción, en este caso fue necesario aumentar el espesor a 1108 nm para lograr una concordancia de los máximos y mínimos con los datos experimentales.

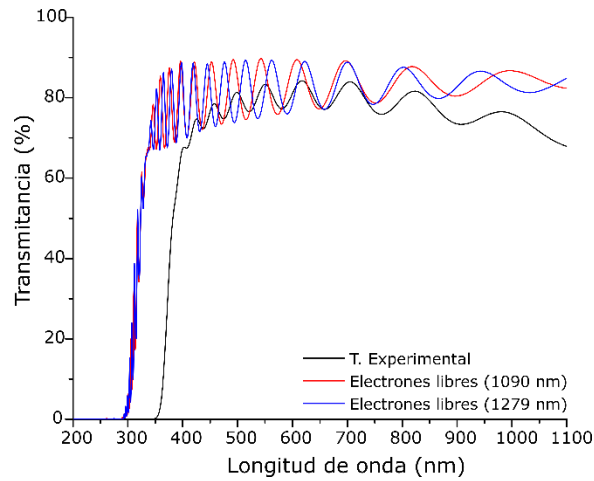


Figura 3.13. La curva roja muestra el comportamiento teórico de la transmitancia al incluir la contribución de los electrones libres al índice de refracción, en este caso fue necesario modificar el espesor a 1108 nm para lograr una concordancia de los máximos y mínimos con los datos experimentales. La curva en color azul se obtiene al usar el espesor de 1279 nm.

3.6. Variación del coeficiente de absorción

Como se mencionó en la primera sección, el coeficiente de absorción depende inversamente de la longitud de onda, ecuación 2.8. Además, se ha encontrado experimentalmente que, en muchos semiconductores de banda directa, como lo es el AZO, hay un borde de absorción en longitudes de onda de la luz, que corresponden a la energía del band gap o brecha prohibida, y la absorción disminuye de manera exponencial para energías por debajo del band gap del material. Suele incorporarse esta contribución al coeficiente de absorción mediante la regla de Urbach [13] [23], en la cual la dependencia con la frecuencia para energías por debajo del gap está dada por la ecuación 3.39.

$$\alpha(\lambda) = Q \exp\left(\frac{z\left(\frac{hc}{\lambda} - E_g\right)}{k_B T}\right) \quad 3.39)$$

Donde E_g es la energía del gap, k_B la constante de Boltzman, z y Q son parámetros de ajuste.

De esta manera el coeficiente de absorción que usaremos será la suma de ambas contribuciones, la debida al coeficiente de extinción y la debida a la banda de absorción, ecuación 3.50.

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} + Q \exp\left(\frac{z\left(\frac{hc}{\lambda} - E_g\right)}{k_B T}\right) \quad 3.40)$$

Para graficar la transmitancia teórica con esta modificación del coeficiente de absorción se requiere sustituir la ecuación 3.40 en 3.28. Los valores que se usaron para las constantes de la ecuación 3.40 se presentan en la tabla 3.4. La curva obtenida se muestra en la figura 3.14.

Tabla 3.4. S muestran los valores de las constantes de la ecuación 3.40.

T	k_B (eV/K)	E_g (eV)	z	Q (nm) ⁻¹	h (eV s)
300 K	8.617	3.48	8.5	2.5×10^{-3}	4.136×10^{-15}

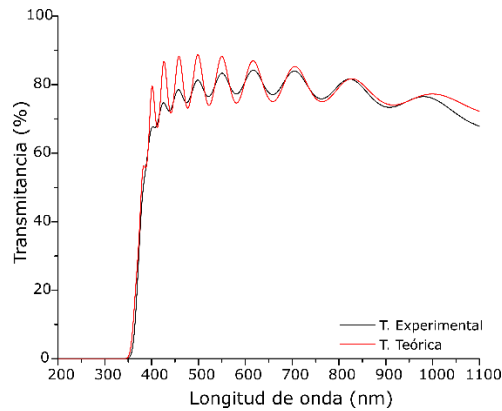


Figura 3.14. En está curva se aprecia como al incluir la contribución de la banda de absorción del semiconductor, la caída de transmitancia se predice de forma correcta.

El band gap de la película se calculó a partir de los datos experimentales de transmitancia de la muestra Grog16 mediante el método de Tauc [24] [25], para lo cual se programó en Python una interface que permite hacer el cálculo de manera automática.

Con esta nueva aproximación se puede destacar lo siguiente

1. La caída de la transmitancia cerca de los 350 nm se presenta cuando tomamos en cuenta la absorción debida a la banda prohibida del material a través de la regla de Urbach.
2. La ubicación de los máximos y mínimos coincide con los datos experimentales, y el espesor permanece en 1108 nm.
3. El número de máximos y mínimos teóricos coinciden con el modelo.
4. La amplitud de los máximos y mínimos es mayor que la de los datos experimentales.
5. En las regiones del rojo e infrarrojo se ajusta mejor a los datos experimentales en comparación a cuando suponemos un coeficiente de absorción constante.

Estos resultados muestran que el camino seguido hasta ahora parece ser el correcto

El valor constante del coeficiente de absorción que se usó en las secciones anteriores se calculó con la ecuación 3.50 en una longitud de onda de 550 nm. Se eligió este valor ya que en la región del espectro visible el valor promedio del coeficiente de absorción es de este orden.

Hasta este punto se han incluido las siguientes características al modelo

1. La disminución de la transmitancia debida a la reflectancia del vidrio.
2. La dependencia de la existencia de máximos y mínimos con el espesor de la película
3. La variación del índice de refracción del vidrio con la longitud de onda
4. La dependencia del índice de refracción de la película con los electrones libres y ligados
5. La dependencia del coeficiente de absorción con la longitud de onda y el gap de la película semiconductor

Y lo que se ha logrado es:

1. El número de puntos críticos, máximos y mínimos, coincide con la curva experimental, si se modifica el valor del espesor de la película a un valor determinado.
2. Se predice adecuadamente la absorción abrupta cerca de los 350 nm

Los problemas que aún se deben resolver son:

1. La amplitud de los máximos y mínimos de la curva experimental es menor que la de los valores teóricos
2. En la región visible la transmitancia promedio experimental es menor que la teórica

3.7. Rugosidad

Se ha observado que la coincidencia de los máximos y mínimos depende fuertemente del espesor de la película. Si se recuerda que se inició el modelado con un espesor de 1279 nm calculado con el modelo de Goodman usando máximos y mínimos, posteriormente fue necesario reducir este espesor, cambiándolo manualmente por prueba y error, a 1090 nm y finalmente el espesor que se ha conservado y se ajusta bien a los datos experimentales es el de 1108 nm.

También se logró ajustar la caída de la transmitancia cerca de los 350 nm usando la regla de Urbach, así como obtener el número de máximos y mínimos a partir de las reflexiones múltiples de la luz dentro de la película. Pese a esto una característica que aún no se logra modelar es la amplitud de las oscilaciones.

Este problema pudo resolverse incorporando la rugosidad de la película, como otro mecanismo de pérdida de energía por esparcimiento en la superficie.

La superficie de las películas en general se supone lisa, esto con el fin de facilitar el tratamiento de la interacción con la radiación, sin embargo, se puede poner de manifiesto mediante varias técnicas como son la perfilometría, AFM, SEM, que la superficie presenta irregularidades a las que llamamos rugosidad.

Hacer un tratamiento riguroso de la interacción de la radiación con las imperfecciones del material resulta difícil, por lo que se han propuesto diferentes modelos de cómo es la transmitancia y reflectancia sobre una superficie de este tipo.

Para entender como incorporar este nuevo parámetro al modelo, se puede empezar modificando la ecuación teórica de transmitancia 3.88, la cual es fácil mostrar que se puede reescribir como:

$$T = \frac{T_3}{(1 - R_2 R_3)} \frac{T_1 T_2 e^{-\alpha d}}{\left(1 - 2R_1^{1/2} R_2^{1/2} \cos \phi e^{-\alpha d} + R_1 R_2 e^{-2\alpha d}\right)} \quad 3.41)$$

Donde $\phi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$ y:

$$\begin{aligned}
 R_1 &= r_1^2 & T_1 &= \frac{n_p}{n_a} \left(\frac{2n_a}{n_p + n_a} \right) \\
 R_2 &= r_2^2 & T_2 &= \frac{n_g}{n_p} \left(\frac{2n_p}{n_g + n_p} \right) & 3.43) \\
 R_3 &= r_3^2 & T_3 &= \frac{n_a}{n_g} \left(\frac{2n_g}{n_a + n_g} \right)
 \end{aligned}
 \tag{3.42}$$

R_1 y T_1 representan la reflectancia y la transmitancia de la interface 1, aire-película, mientras que R_2 y T_2 son la reflectancia y la transmitancia en la interface 2, película-vidrio y R_3 junto con T_3 representan la reflectancia y la transmitancia de la interface 3, vidrio-aire.

La rugosidad, que la representaremos como h , se encuentra sobre la película, es decir, sobre a la interface 1 y la interface 2, por lo que las respectivas reflectancia y transmitancia se verán afectadas. Se está suponiendo además que la rugosidad del vidrio es mínima en comparación con la de la película por lo que será despreciable y la reflectancia así como la transmitancia en la interface 3 no se verá afectada.

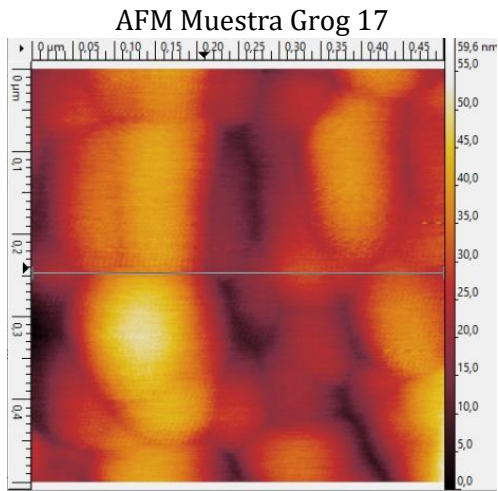
El modelo que se usó para incluir la rugosidad fue desarrollado para ondas ultrasónicas en el artículo de Nagy [26], en el cual se llega a las ecuaciones 3.41 y 3.42, para la reflectancia y la transmitancia respectivamente de una superficie con rugosidad.

$$R'_1 = R_1 \exp\left(-2h^2 \left(\frac{2\pi n_1}{\lambda}\right)^2\right) \tag{3.44}$$

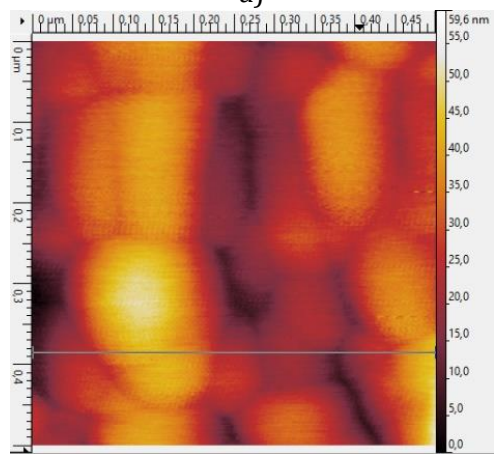
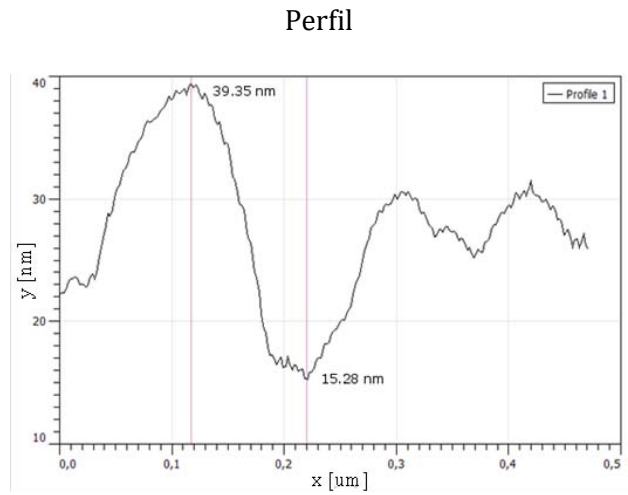
$$T'_1 = T_1 \exp\left(-\frac{1}{2}h^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 (n_1 - n_2)^2\right) \tag{3.45}$$

Donde T'_1 y R'_1 corresponde a la transmitancia y reflectancia de una de las interfaces de una película ideal sin rugosidad. Por ejemplo para la interface 1, que es aire-película, en lugar de usar R_1 y T_1 de las ecuaciones 3.42, 3.43, se usará $R_1 \exp\left(-2h^2 \left(\frac{2\pi n_1}{\lambda}\right)^2\right)$ y $T_1 \exp\left(-\frac{1}{2}h^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 (n_1 - n_2)^2\right)$, las cuales se deben sustituir en la ecuación de transmitancia 3.41.

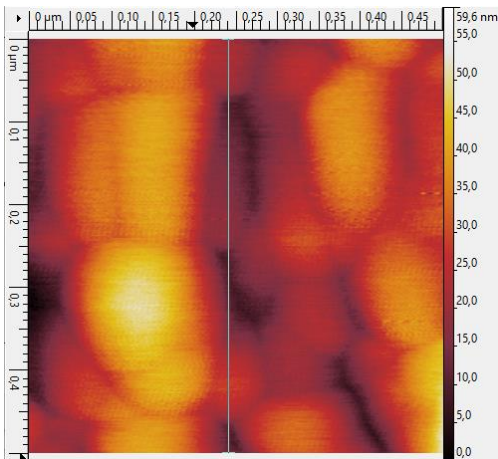
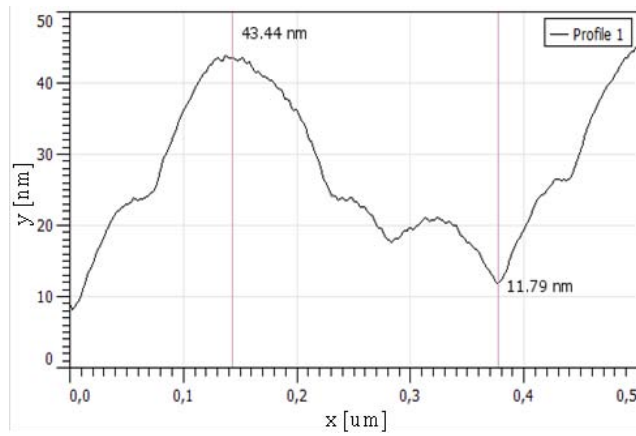
Mediante AFM (Atomic Force Microscopy) se realizó un barrido en una región de 500 nm x 500 nm, de algunas muestras de AZO. La figura 3.15 muestra la imagen de AFM de la película Grog 17 en la que se ha trazado un perfil en direcciones diferentes, En la figura a) a la izquierda se muestra la imagen de AFM, la línea trazada de manera horizontal corresponde a la dirección sobre la que se ha trazado el perfil mostrado del lado derecho de la imagen. En la imagen del perfil se ha marcado la diferencia de altura máxima de las imperfecciones de la película. Como se observa, éstas son del orden de decenas de nanómetros. El mismo caso para la figura b) en la que se ha trazado un perfil horizontal en la zona inferior de la muestra, en el caso de la figura c) el perfil se ha trazado de manera vertical; en ambos casos se observa una diferencia de unas decenas de nanómetros en la altura de las imperfecciones.



a)



b)



c)

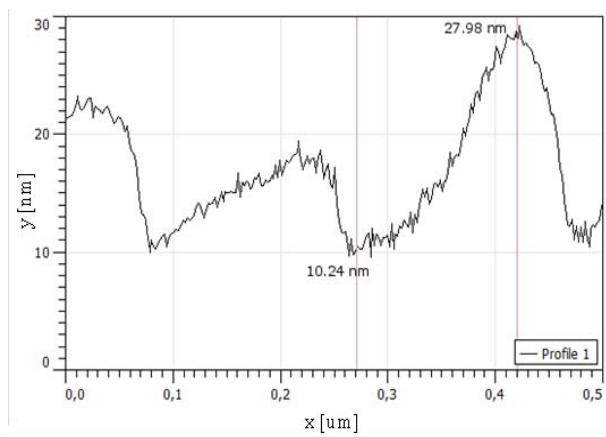


Figura 3.15. A la izquierda se muestran tres perfiles trazados en direcciones diferentes sobre la muestra Grog 17, a la derecha se muestran dichos perfiles, se aprecia que la diferencia de alturas de las imperfecciones se encuentra en el orden de decenas de nanómetros.

Al incorporar la contribución de la rugosidad usando las ecuaciones 3.44 y 3.45 y sustituyéndolas en 3.41 se obtiene una curva teórica como la mostrada en la figura 3.16.

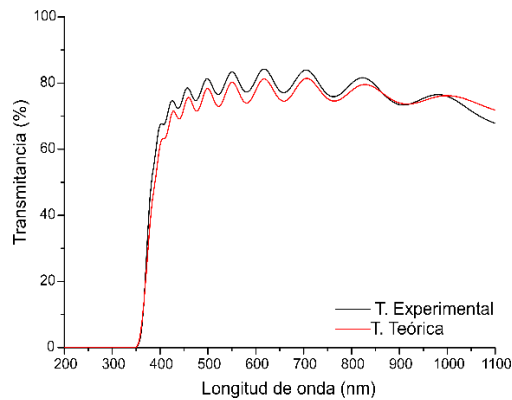


Figura 3.16 Se aprecia una disminución en la amplitud de los máximos y mínimos al incluir la rugosidad de la película.

Se aprecia inmediatamente que la rugosidad disminuye la amplitud de los picos, reduce la transmitancia en la región del visible y mejora la coincidencia de los picos de la curva. Sin embargo, la región de longitudes de onda entre 400 y 800 nm aún presenta una diferencia en la transmitancia considerable.

3.8. Índice de refracción efectivo

Se puede encontrar en la literatura información sobre el índice de refracción efectivo de una superficie que presenta rugosidad como es nuestro caso [27], en el cual se supone que el haz de luz no pasa directamente de un medio a otro, por ejemplo de aire a la película, sino que del aire pasa a una película hipotética localizada en la zona de las imperfecciones superficiales de la película, figura 3.17. Esta película hipotética tiene un índice de refracción intermedio entre el aire y la película de material, ecuación 3.47:

$$n_{ef} = \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.46)$$

Donde n_1 es el índice de refracción del medio 1 y n_2 el índice de refracción del medio 2, por ejemplo aire y película de AZO.

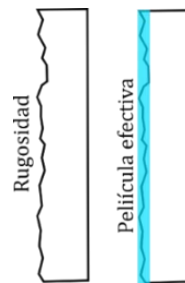


Figura 3.17. A la izquierda la película con rugosidad, a la derecha en color azul se limita la región que modela la película efectiva.

Dado que se está suponiendo que hay rugosidad en la interface aire-película y en la interface película-aire, en principio deberíamos calcular dos índices de refracción efectivos, sin embargo, por la forma en que crece la película a través de rocío pirolítico ultrasónico, no descartamos la idea de que haya aire entre la superficie de la película y del vidrio. De esta manera podemos suponer que ambas caras de la película están en contacto con el aire, por lo que el índice de refracción efectivo lo supondremos igual.

La ecuación 3.47, que es la que se propone para calcular el índice de refracción efectivo, debe ser sustituida en la ecuación 3.45, ya que esta depende de la diferencia de índices de refracción de ambos medios. Por lo que la ecuación 3.45 para el caso de la interfase aire-película se puede escribir como

$$T'_1 = T_1 \exp\left(-\frac{1}{2}h^2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2(1 - n_{ef})^2\right) \quad 3.47)$$

Mientras que para la interface 2, corresponde a película-vidrio será:

$$T'_2 = T_1 \exp\left(-\frac{1}{2}h^2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2(n_{ef} - n_g)^2\right) \quad 3.48)$$

Al sustituir esta modificación a la ecuación 3.41 y graficar, se obtiene una curva como la mostrada en la figura 3.18.

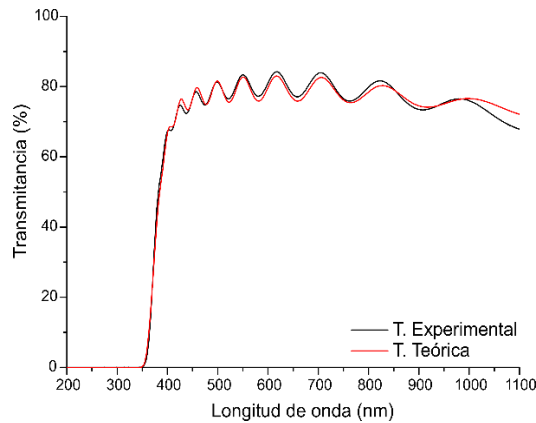


Figura 3.18. Se ha usado el índice de refracción efectivo entre las interfaces aire-película y película vidrio, como se aprecia hay una mejora en el ajuste, ya que hay un aumento de la transmittancia en la región visible.

3.9. Gama (frecuencia de amortiguamiento)

Otro factor que juega un papel importante, y que es el último que se considerará, es la frecuencia de amortiguamiento γ de los electrones libres, la cual depende de la concentración de portadores, de la conductividad y del tiempo de colisión entre electrones del material, ecuación 3.38. También se ha observado que esta frecuencia de amortiguamiento varía con la longitud de onda, mientras mayor es la longitud de onda, mayor es la frecuencia de amortiguamiento. Por este último motivo se propone sustituir la ecuación 3.38 por una función de γ que dependa de manera lineal con la longitud de onda, es decir que satisfaga la ecuación 3.49:

$$\gamma = \xi \lambda$$

3.49)

Donde ξ es una constante de ajuste. Para incluir este cambio en el modelo, ecuación de transmitancia, 3.28, basta sustituir la ecuación 3.49 en las ecuaciones de la permitividad eléctrica debido a electrones libres, ecuación 3.37. Con una constante $\xi = 2.2 \times 10^{11}$, se obtiene una curva como la mostrada en la figura 3.19.

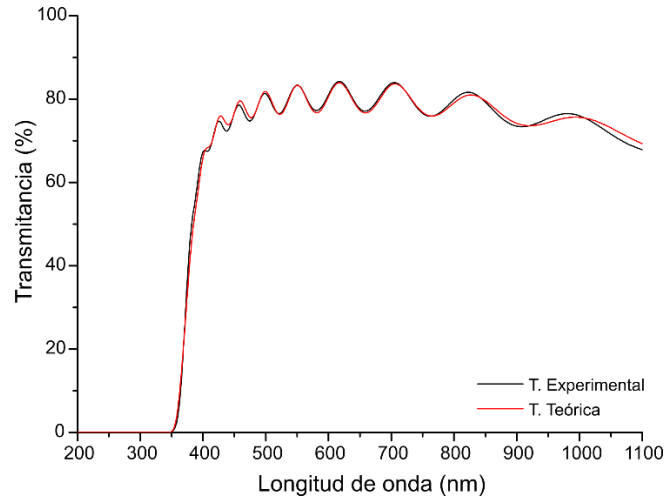


Figura 3.19. Se ha incluido la variación de la frecuencia de amortiguamiento γ de los electrones libres, se aprecia una mejora en la región del infrarrojo.

Como puede apreciarse, al hacer esta modificación en la manera de calcular la frecuencia de amortiguamiento de los electrones libre γ , se mejora la aproximación del modelo a los datos experimentales.

4. Resultados y discusión

En esta sección se presentarán varias curvas obtenidas con el modelo desarrollado anteriormente, ecuación 3.41 y se comparan con sendas curvas experimentales pertenecientes a películas de diferentes espesores, esto con el fin de mostrar el orden de magnitud alrededor del cual se encuentra el valor de las constantes de ajuste.

En el capítulo 3, al comienzo de la discusión, se mostraron seis curvas típicas de transmitancia que sirvieron de motivación para el desarrollo del modelo, a continuación, se presentan las mismas seis curvas, en la figura 4.1, con sus respectivos ajustes. Es importante mencionar que la ecuación 3.41 depende de la longitud de onda y de una serie de parámetros que se fueron introduciendo a lo largo del capítulo 3 por lo que en la tabla 4.1 se incluye los valores de las constantes usadas para el ajuste del espectro de transmitancia de cada película.

Tabla 4.1. Muestra los valores de las constantes de ajuste del espesor, de la conductividad eléctrica y de la densidad de electrones de cada película.

Muestra	BAZO01	BAZO02	CC19	BAZO03	BAZO04	BAZO05
Espesor (nm)	1024	899	735	575	425	233
h_1 (nm)	20	20	20	21	16	16
h_2 (nm)	18	17	19	20	16	16
$Q \cdot 10^{-3}$	2.5	2.5	2.5	2.6	3	3.2
Z	10	10	10	9	9	10
$\sigma(10^4) (\Omega m)^{-1}$	2.078	1.979	1.465	1.239	6.521	2.658
$N (10^{20}) m^{-3}$	2.69	3.024	2.543	2.588	2.218	2.143
$\xi (10^{11})$	2.8	2.8	2.8	3.5	4.8	5
Eg (eV)	3.41	3.41	3.41	3.40	3.41	3.40

Estas películas, a excepción de la muestra CC19, pertenecen a una serie (serie BAZO) depositada bajo las mismas condiciones, en una sola sesión, variando la cantidad de solución para su depósito, de tal forma que solo se afectara su espesor. La muestra CC19 fue depositada con las mismas condiciones, pero en una sesión previa. Esta última muestra se incluyó con el fin de tener un conjunto de muestras que tuvieran espesores de entre 200 y 1100 nm, y así poder acentuar el rango de aplicabilidad del modelo.

La muestra BAZO05 es la más delgada (233 nm), mientras que la muestra BAZO01 es la más gruesa (1024 nm), el resto de las películas tienen espesores intermedios, como se puede apreciar en la tabla 4.1.

Como se puede apreciar la principal diferencia entre las curvas obtenidas con el modelo y las curvas experimentales radica en la región de longitudes de onda mayores de 800 nm. Mientras que para la región de 400 a 800 nm las curvas teóricas se ajustan adecuadamente.

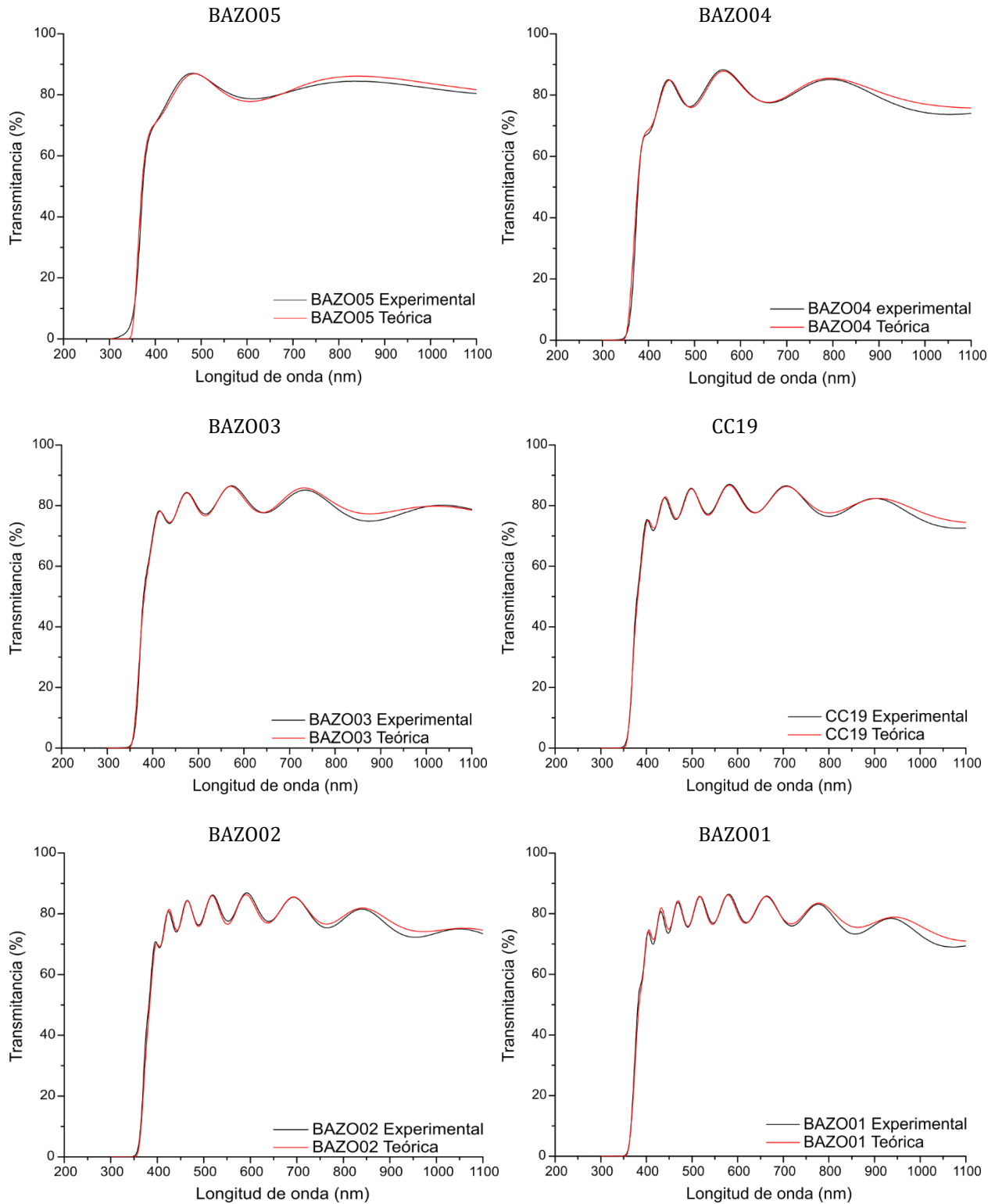


Figura 4.1. Se muestran en color negro los espectros de transmitancia experimentales de las seis películas que sirvieron de motivación al principio del capítulo 1, en color rojo se muestra la curva obtenida teóricamente con la ecuación 3.41.

En la figura 4.2, se presentan las curvas de ajuste comparadas con la curva experimental de otras muestras que fueron depositadas en condiciones diferentes, con equipos de rocío pirolítico diferentes, por usuarios del equipo de rocío pirolítico diferentes.

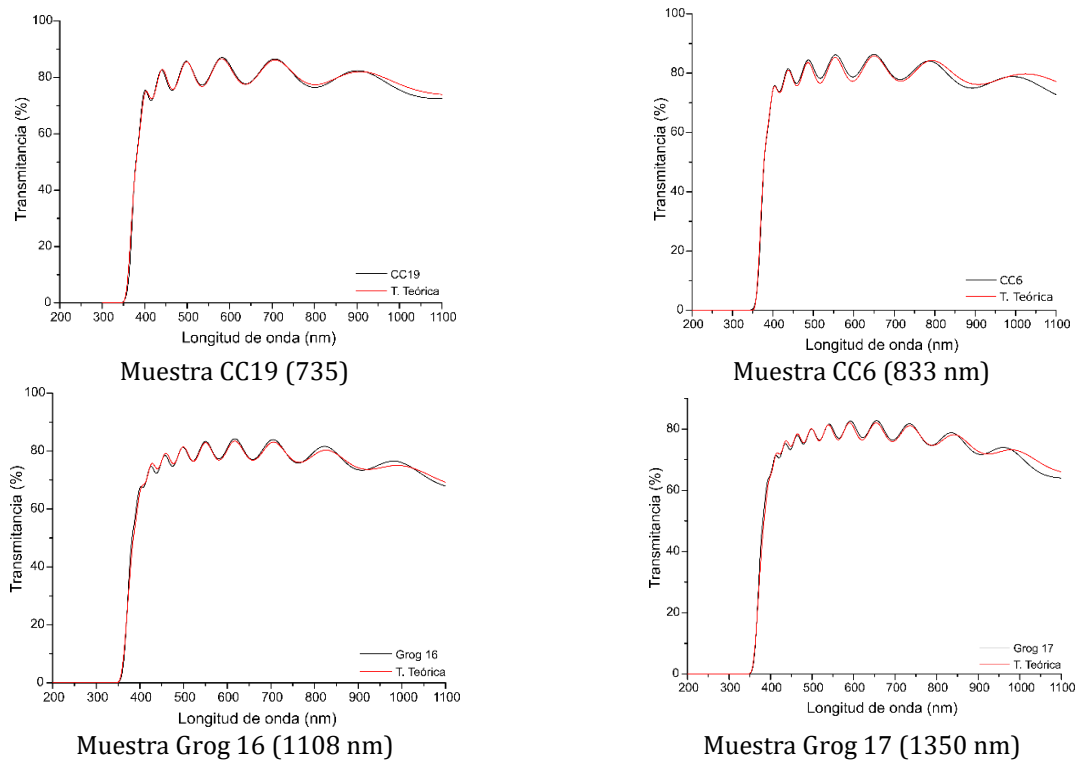


Figura 4.2. Se muestran 4 espectros de transmitancia de películas de AZO, como puede apreciarse el modelo se ajusta adecuadamente con los datos experimentales.

Al igual que para la serie BAZO, la principal diferencia se encuentra en la región de longitudes de onda mayores a 800 nm, en la región de 400 a 800 las curvas se ajustan adecuadamente.

Tabla 4.2. Valores de las constantes usadas para modelar cada uno de los espectros experimentales usando la ecuación 3.41.

Muestra	CC19	CC6	Grog 16	Grog 17
Espesor (nm)	735	830	1108	1350
h_1 (nm)	19	22	31	31
h_2 (nm)	20	25	25	31
$Q \cdot 10^{-3}$	3	3	2.3	2.5
Z	10	9.3	8.5	9
$\sigma(10^4) (\Omega m)^{-1}$	1.46	1.66	5.67	4.58
$N (10^{20}) m^{-3}$	2.54	1.51	3.85	3.32
$\xi (10^{11})$	4	3	2.2	2.5
Eg (eV)	3.45	3.45	3.45	3.48

A continuación, se expondrá cómo es que los parámetros usados para modelar la curva de transmitancia afectan al modelo, tabla 4.1, de esta manera se espera poner de manifiesto la importancia de cada uno de estos. Para ello usaremos como ejemplo el espectro de transmitancia de la muestra CC19.

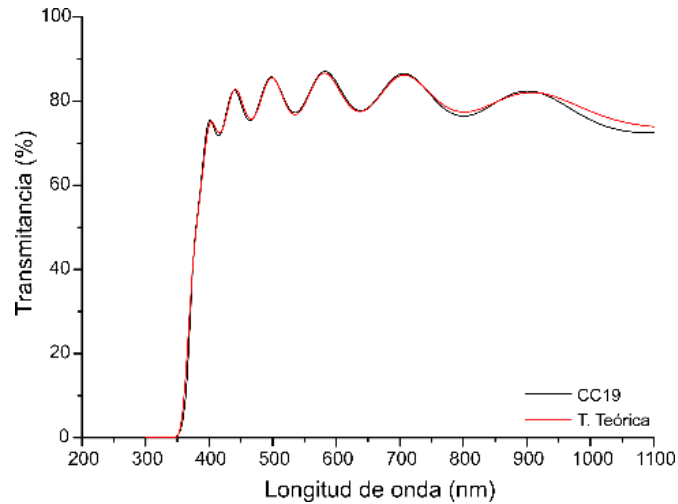


Figura 4.3. Muestra CC19, se puede apreciar que el modelo ajusta adecuadamente a los datos experimentales en la región del visible mientras que se aprecia una diferencia en la región de infrarrojo.

El espesor de la película en este caso es de 735 nm, si aumentamos este espesor la curva se desplaza hacia la derecha, mientras que si lo disminuimos se desplaza hacia la izquierda, como se muestra en la figura 4.4.

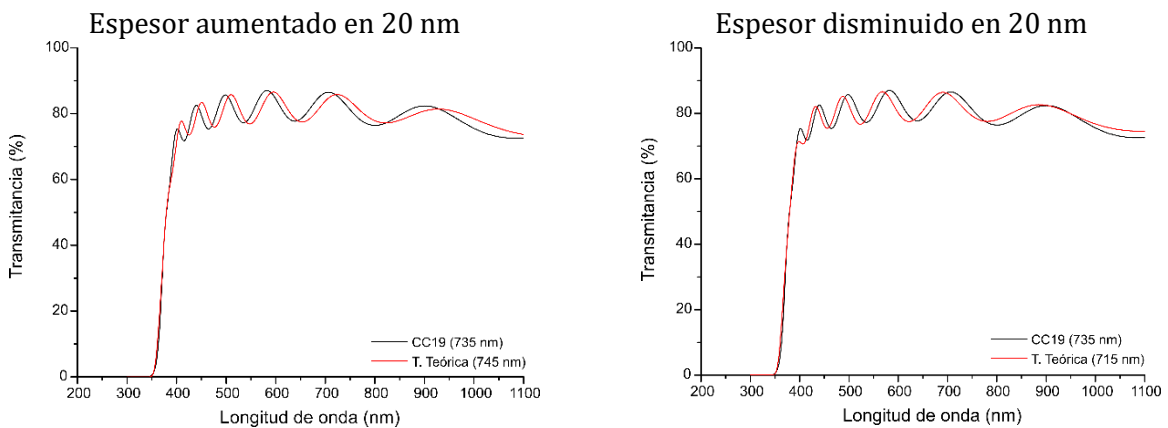


Figura 4.4 Muestra el desplazamiento hacia la derecha o hacia la izquierda de la curva teórica al aumentar o disminuir el espesor respectivamente.

Esto muestra que la concordancia entre los máximos y mínimos depende fuertemente del espesor de la película. En la figura 4.4 se ha aumentado y disminuido el espesor en 20 nm para mostrar la sensibilidad de la curva, de haber usado un espesor mayor, el desplazamiento sería mayor, algo más que se debe notar es que aumentar o disminuir el espesor afecta a la amplitud de máximo y mínimos únicamente en la región cercana a los 400 nm.

Las constantes de rugosidad afectan directamente la amplitud de los máximos y mínimos, primero se variará h_1 , que para esta película es de 19 nm, la figura 5.3 muestra como este parámetro afecta a la curva teórica al aumentar o disminuir.

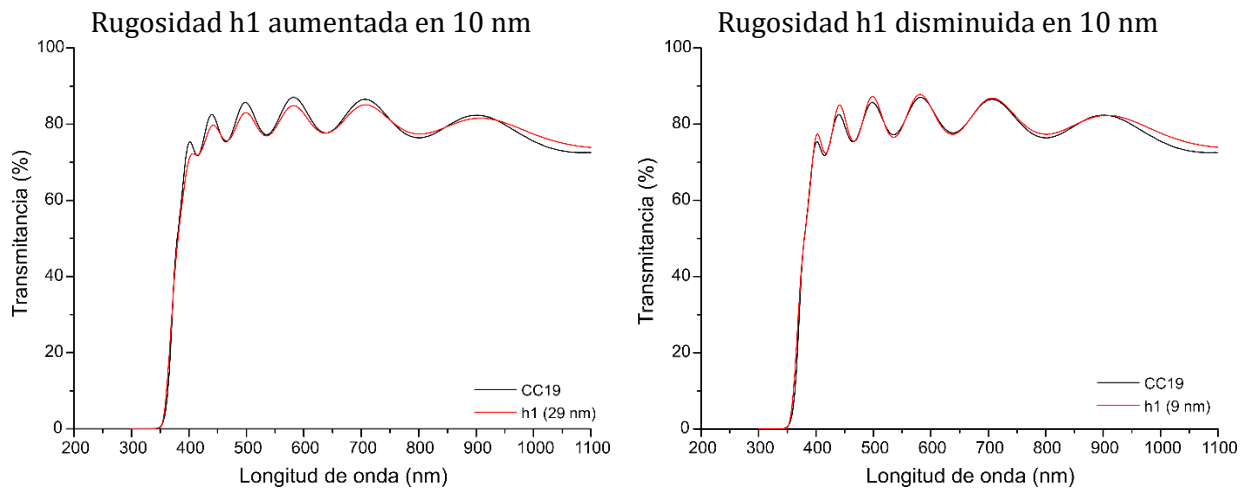


Figura 4.5 Se muestra como al aumentar la rugosidad disminuye la amplitud de máximos y mínimos, mientras que al disminuir la rugosidad está amplitud aumenta.

Es inmediato observar que al aumentar el valor de la rugosidad la amplitud de los máximos y mínimos disminuye, caso contrario al disminuirla. También es importante notar que al variar este parámetro no se afecta la posición relativa de los máximos y mínimos respecto a la curva teórica. Esto se puede explicar recordando que los picos de interferencia aparecen al existir coherencia entre la longitud de onda y el espesor de la película, suponiendo que la incidencia de la luz es normal, al haber rugosidad se pierde coherencia y por lo tanto también la intensidad de los máximos.

El mismo efecto se ve al variar el parámetro de rugosidad h_2 como lo muestra la figura 4.6

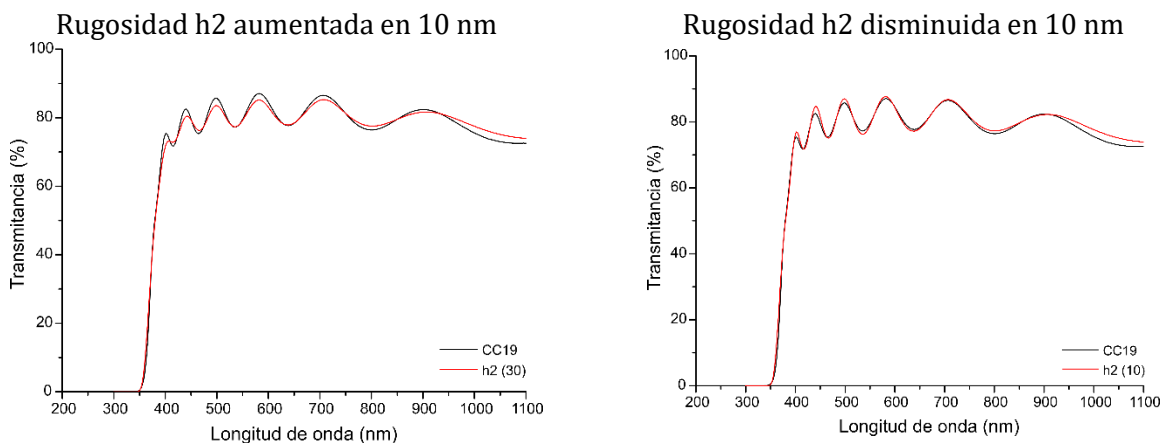


Figura 4.6. Se muestra como al aumentar la rugosidad disminuye la amplitud de máximos y mínimos, mientras que al disminuir la rugosidad está amplitud aumenta.

Dado que el efecto es similar, se puede decir que la amplitud para el modelado tendrá que ser consecuencia de una combinación de ambas rugosidades.

Los parámetros Q y z que están involucrados en la regla de Urbach afectarán la región cercana a la máxima absorción, la constante z afecta el hombro de la curva, mientras que el parámetro Q afecta la posición de la caída en la transmitancia, esto se puede ver de forma más clara en las figuras 4.7 y 4.8.

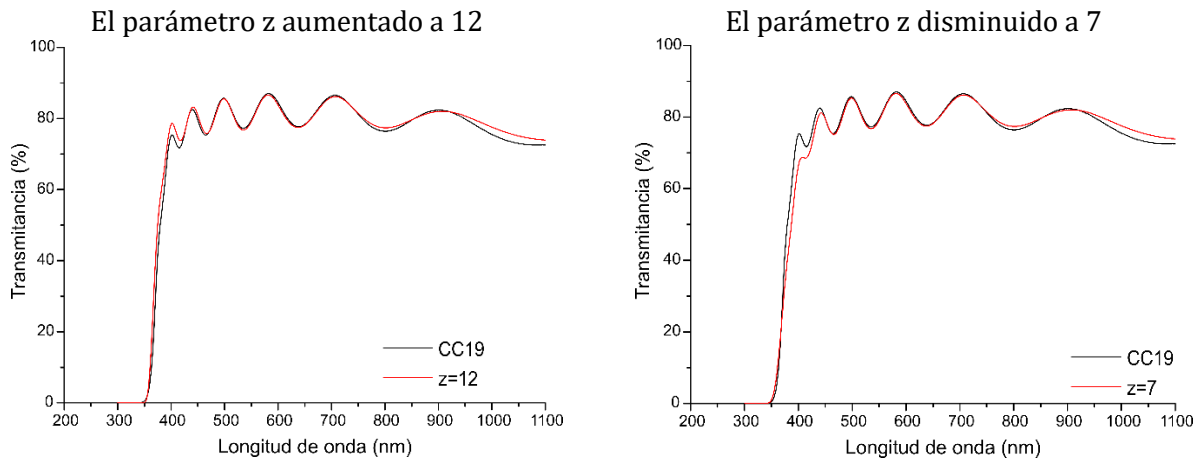


Figura 4.7. Se muestra como al aumentar el parámetro z , aumenta la amplitud del pico cercano a 350 nm mientras que al disminuir este valor la amplitud disminuye.

Es notorio como al aumentar el valor de z el pico próximo a la región de máxima absorción aumenta su amplitud, mientras que al disminuir z este valor decae. Hay que señalar que variar z sólo afecta a la región cercana a la caída de transmitancia, ya que a la región por arriba de los 450 nm la curva no se ve afectada.

Al aumentar el valor de la constante Q se observa un corrimiento en la caída de transmitancia hacia la derecha, mientras que al disminuir el valor de Q el corrimiento es hacia la izquierda, nuevamente este cambio solo afecta a la región cercana de máxima absorción.

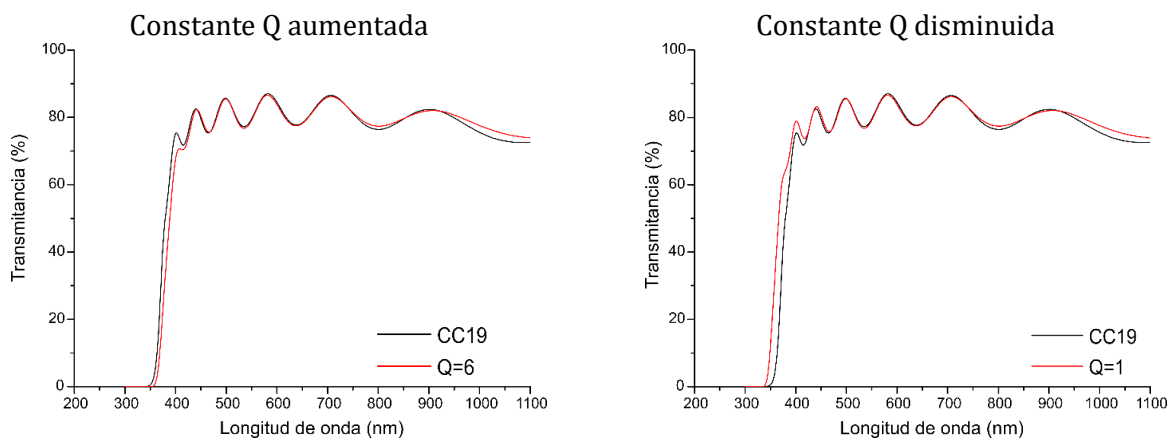


Figura 4.8. Se muestra como al aumentar la rugosidad disminuye la amplitud de máximos y mínimos, mientras que al disminuir la rugosidad está amplitud aumenta.

Si nos referimos nuevamente a la ecuación 3.48 podemos ver que la conductividad, la densidad de portadores y la frecuencia de amortiguamiento están relacionados, estos tres factores afectan en mayor proporción a la región del rojo e infrarrojo, un caso especial que nos revelará información es pensar que la densidad de electrones libres es cero, al igual que la frecuencia de amortiguamiento.

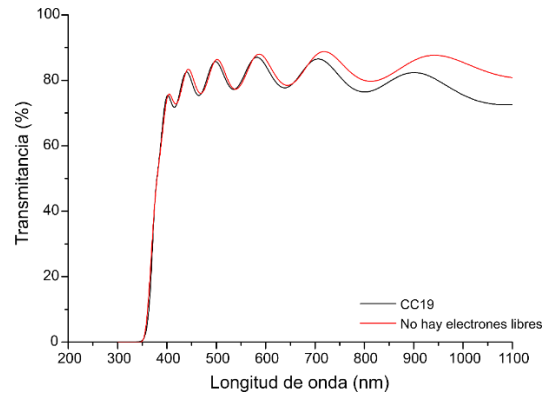


Figura 4.9. Al no haber electrones libres hay menor absorción en la región del rojo e infrarrojo.

La figura 4.9 muestra que al no haber electrones libres hay menos absorción en la región del rojo e infrarrojo.

5. Conclusiones

Hacer un tratamiento riguroso sobre la transmitancia óptica de un material semiconductor dopado como es el caso del AZO es una tarea complicada, ya que se vuelve necesario incluir la contribución de los electrones libres al proceso de absorción, así mismo al incluir la rugosidad se encuentra que no hay actualmente un modelo que pueda describir la interacción de la radiación con la superficie del material, no obstante se ha intentado proporcionar un modelo que es un intento por explicar por qué el espectro de transmitancia tiene dicha forma.

Este modelo nos ha conducido a tomar en cuenta diferentes aspectos físicos que se han ido incorporando a lo largo de este trabajo, de los cuales concluimos que:

1. El espesor de la película es fundamental para localizar los máximos y mínimos que aparecen en el espectro de transmitancia debidos a la interferencia.
2. El vidrio reduce la transmitancia principalmente por reflexión ya que es un material que podemos considerar no absorbente.
3. Es importante considerar que el índice de refracción depende de la longitud de onda debido al efecto de los electrones ligados y los electrones libres, cuya contribución se incorporó al calcular el índice de refracción usando la permitividad eléctrica del material.
4. El borde de absorción se puede describir perfectamente con la regla de Urbach.
5. Los electrones libres afectan principalmente la región del infrarrojo.
6. Se hizo un modelo híbrido, en el cual se incluyen ecuaciones de rugosidad y el modelo de película efectiva, de tal suerte que al unirlo permite modelar la amplitud de los máximos y mínimos de interferencia.
7. El modelo puede ser considerado otro método para el cálculo del espesor de las películas, ya que como se vio, la posición de los máximos y mínimos depende exclusivamente de este parámetro.
8. Fue necesario proponer un comportamiento lineal de la frecuencia de amortiguamiento de los electrones libres, ecuación 3.51, para poder ajustar la curva teórica con los datos experimentales en la región del rojo e infrarrojo.
9. Finalmente, se puede decir que el modelo funciona adecuadamente, ya que es posible ajustar una curva a los datos experimentales de varias muestras.

6. Anexos

6.1. Electrones ligados

El modelo de oscilador del átomo asume que el electrón se encuentra sobre una órbita a una distancia fija del núcleo atómico y que existe una fuerza restitutiva que lo mantiene alrededor de esta órbita ante cualquier desplazamiento pequeño que pudiera sufrir el electrón, como si se tratase de un resorte. Figura 6.1.

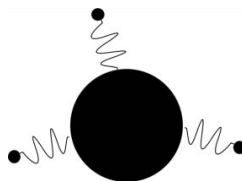


Figura 6.1. Modelo del oscilador, el electrón y el núcleo forman un oscilador y se mantienen unidos con un “resorte”.

La carga negativa del electrón y la carga positiva del núcleo forman un dipolo cuya magnitud es proporcional a la separación entre ambos. Estos dipolos oscilan con una frecuencia natural ω_0 que está determinada por la masa y la constante de restitución del “resorte”. Dado que el núcleo es masivo, en comparación con el electrón, se puede suponer que permanece prácticamente estático durante la oscilación del dipolo, y en lugar de usar la masa reducida podemos usar la masa del electrón.

Si llamamos K a la constante de restitución, podemos escribir la frecuencia natural como:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m_e}} \quad 6.1)$$

Podemos escribir el momento dipolar en función de la distancia como:

$$p = -e x(t) \quad 6.2)$$

Donde $x(t)$ es el desplazamiento del electrón de su posición de equilibrio. Al aplicar una fuerza externa sobre los dipolos a través un campo eléctrico AC, los dipolos oscilarán con frecuencia ω , propia del campo eléctrico. Si ω coincide con alguna de las frecuencias naturales de los dipolos, entonces habrá resonancia, lo cual inducirá a una oscilación de amplitud grande y habrá una transferencia de energía del exterior al interior del átomo. Por lo que solo habrá absorción cuando $\omega = \omega_0$.

Si ω no coincide con ninguna de las frecuencias naturales, entonces los átomos no absorberán energía y el material será transparente. Sin embargo los electrones seguirán al campo AC con un atraso de fase, el cual es producido por amortiguamiento. Los electrones que se encuentran oscilando con frecuencia ω radian instantáneamente la energía absorbida pero el desfase es acumulativo, lo cual se traduce en una disminución en la velocidad de propagación en comparación con el vacío.

Para llegar a una expresión que relacione al momento dipolar en términos de la frecuencia natural de los osciladores y la frecuencia del campo AC se puede considerar la interacción entre una onda

electromagnética (un haz de luz) y un átomo con una única frecuencia de resonancia ω_0 . Se puede tratar al sistema como un oscilador armónico amortiguado el cual se somete a una fuerza externa proporcionada por el campo eléctrico externo y como se supuso al núcleo estático podemos escribir la ecuación de movimiento del electrón mediante la ecuación:

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{dx}{dt} + m_0 \omega_0^2 x = -eE \quad (6.3)$$

Donde γ representa el amortiguamiento, e corresponde a la carga del electrón, E es la amplitud del campo eléctrico de la onda electromagnética. Los términos a la izquierda corresponden a la aceleración, el amortiguamiento y la fuerza de restitución respectivamente, el término a la derecha es la fuerza que hace que oscilen los dipolos.

La onda electromagnética se puede suponer plana y con frecuencia angular ω , por lo que se puede representar como:

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (6.4)$$

Por lo que al sustituir 4) en 3) obtenemos:

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{dx}{dt} + m_0 \omega_0^2 x = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (6.5)$$

La solución de esta ecuación es de la forma $x(t) = X_0 e^{-i\omega t}$, la cual, al sustituirla en la ecuación 5) arroja la solución para la posición:

$$X_0 = \frac{eE_0}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (6.6)$$

Si hay N electrones por unidad de volumen, podemos escribir la polarización total sustituyendo 6) en 2).

$$P_r = \frac{Ne^2 E_0}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} e^{-i\omega t} \quad (6.7)$$

Donde el subíndice r indica que es la parte resonante. Para relacionar este resultado con la constante dieléctrica, que es con la que se trabaja en el modelo, podemos usar el desplazamiento eléctrico:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (6.8)$$

La polarización a su vez se puede descomponer en dos términos, uno correspondiente a la parte no resonante y el otro a la parte resonante.

$$D = \epsilon_0 E + P_{nr} + P_r \quad (6.9)$$

Donde los subíndices significan no resonante y resonante respectivamente.

El término no resonante puede escribirse en términos del campo eléctrico y la susceptibilidad eléctrica del material, por lo que la ecuación 9 queda como:

$$D = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi E + P_r \quad 6.10)$$

Si se hace la suposición de que el material es isotrópico, la constante dieléctrica se define como:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad 6.11)$$

Al combinar las ecuaciones 7, 10 y 11 y despejando la permitividad eléctrica, obtenemos:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad 6.12)$$

Que se puede separar explícitamente en su componente real e imaginaria.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma\omega)^2} \quad 6.13)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma\omega)^2} \quad 6.14)$$

6.2. Electrones libres.

Como se mencionó en la sección anterior, la forma en que se obtiene la constante dieléctrica solo involucra la contribución de los electrones ligados a los núcleos, sin embargo el AZO es un material que contiene electrones libres que son los que le dan el carácter de contacto conductor, por lo que debemos involucrar en la constante dieléctrica la contribución de los electrones libre.

La forma en que se incorpora sigue el mismo camino que el seguido para electrones ligados, es decir, a partir de la ecuación de movimiento. [13]:

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + m_0\gamma \frac{dx}{dt} = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad 6.15)$$

La cual tiene la misma forma que la ecuación para electrones ligados, sólo que ahora no hay término de restitución, ya que los electrones son libres. La solución de esta ecuación es:

$$X_0 = \frac{eE_0}{m_0(\omega_0^2 + i\gamma\omega)} \quad 6.16)$$

Nuevamente podemos escribir el desplazamiento eléctrico en términos de la polarización, la cual en este caso no tendrá el término de resonancia.

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E \quad 6.17)$$

Al usar la definición de desplazamiento eléctrico en términos de la permitividad relativa llegamos a una expresión para la permitividad eléctrica:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad 6.18)$$

La cual podemos descomponer en su parte real e imaginaria quedando como:

$$\epsilon_r^f(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{\omega^2}{(\omega^4 + \gamma^2 \omega^2)} \quad 6.19)$$

$$\epsilon_i^f(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{\gamma\omega}{(\omega^4 + \gamma^2 \omega^2)} \quad 6.20)$$

Donde los superíndices indican que son la contribución por electrones libres, y los subíndices hacen referencia a que son la parte real e imaginaria, respectivamente. En este caso γ es la frecuencia de amortiguamiento de los electrones libres.

Con este resultado podemos generalizar la constante dieléctrica en su parte real e imaginaria al sumar las contribuciones respectivas a electrones ligados y libres:

$$\epsilon_r = \epsilon_r^b + \epsilon_r^f$$

$$\epsilon_i = \epsilon_i^b + \epsilon_i^f$$

6.3. Estimación del espesor de una película a partir de su curva de transmitancia.

Cuando se trabaja con películas delgadas una de las propiedades que se desea medir es el espesor de la película, sin embargo es frecuente enfrentarse al problema de que el espesor no es uniforme, esto a causa de la técnica de depósito, irregularidades del sustrato o alguna otra causa, por lo que medir el espesor no es una tarea sencilla. Una forma no invasiva de medir el espesor es usando la curva de transmitancia. Cuando se cuenta con el espectro de transmisión, es posible hacer un estimado del espesor de ésta, con la condición de que la curva presente máximos y mínimos como lo muestra la figura 6.2.

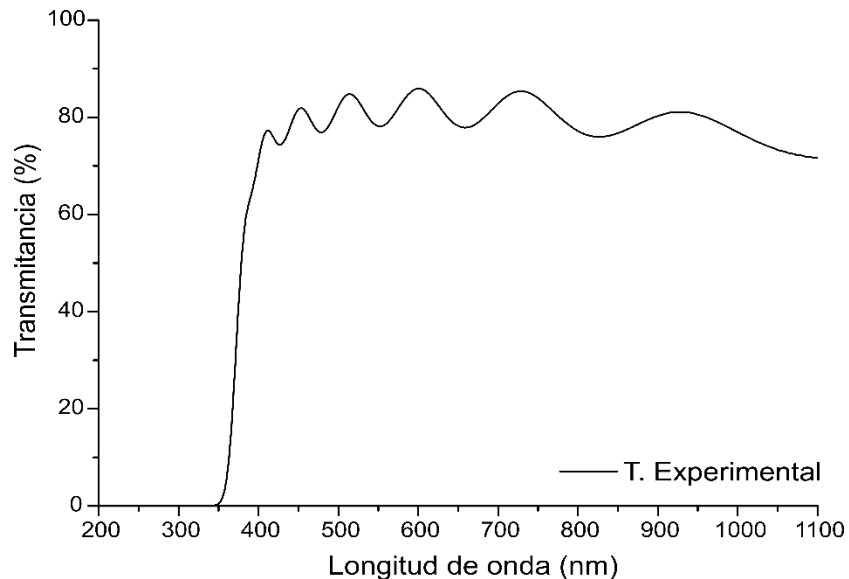


Figura 6.2. Curva de transmitancia típica de una película de óxido de zinc impurificada con aluminio

Haciendo una revisión de la ecuación 3.28 se observa que los máximos y mínimos que debe presentar la curva están en dependencia directa con el $\cos \phi$, se puede apreciar que esta tendrá máximos cuando $\cos \phi = 1$ mientras que presentará mínimos cuando $\cos \phi = -1$, teniendo esto en mente y usando la dependencia de ϕ con la longitud de onda podemos encontrar las condiciones para la existencia de puntos críticos.

Para encontrar donde habrá un máximo sabemos que

$$\cos \phi = 1$$

Por lo que

$$\phi = 2\pi m$$

Es decir

$$2\pi m = \frac{4\pi n l}{\lambda}$$

Que podemos reescribir como

$$2nl = m\lambda \quad 6.21)$$

Donde n corresponde a la parte real del índice de refracción y m es un número entero.

Para que la curva presente un mínimo se debe satisfacer que

$$\cos \phi = -1$$

Es decir

$$\phi = (2m + 1)\pi$$

O bien

$$\begin{aligned} \frac{4\pi n l}{\lambda} &= (2m + 1)\pi \\ 2nl &= \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \end{aligned} \quad 6.22)$$

Podemos usar las ecuaciones 6.21 y 6.22 para obtener el valor de l . Por ejemplo si conocemos a que longitudes de onda se presenta un máximos y un mínimo podemos aplicar las condiciones encontradas previamente.

$$\begin{aligned} 2n_m l &= m\lambda_m \\ 2n_{m+\frac{1}{2}} l &= \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_{m+\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Donde el subíndice m indica la posición del punto crítico, si m corresponde a un máximo $m+1/2$ correspondera a un mínimo y viceversa. Restando ambas ecuaciones y resolviendo para l

$$\begin{aligned} \frac{2n_{m+\frac{1}{2}} l}{\lambda_{m+\frac{1}{2}}} - \frac{2n_m l}{\lambda_m} &= \frac{1}{2} \\ l &= \frac{1}{4 \left(\frac{n_{m+\frac{1}{2}}}{\lambda_{m+\frac{1}{2}}} - \frac{n_m}{\lambda_m} \right)} \end{aligned} \quad 6.23)$$

Esta ecuación proporciona un espesor por cada máximo y mínimo consecutivo que conozcamos, al final si la curva presenta varios máximos y mínimos se promedia el valor de espesor obtenido al tomar pares consecutivos de estos.

Con la finalidad de agilizar el proceso del cálculo aproximado del espesor de la película se implementó un programa en Python que permite la detección de máximos y mínimos a partir de los cuales se puede calcular el espesor. El programa puede ser usado para cualquier tipo de película transparente de AZO siempre que su espectro de transmisión tenga máximos y mínimos bien definidos.

El programa se maneja a través de una interfaz creada con PyQtGraph, con ayuda de la M.I. Erika Araceli González Villa, esta interfaz permite al usuario indicar el intervalo de longitudes de onda donde se desea detectar los máximos y mínimos. Figura 6.3.

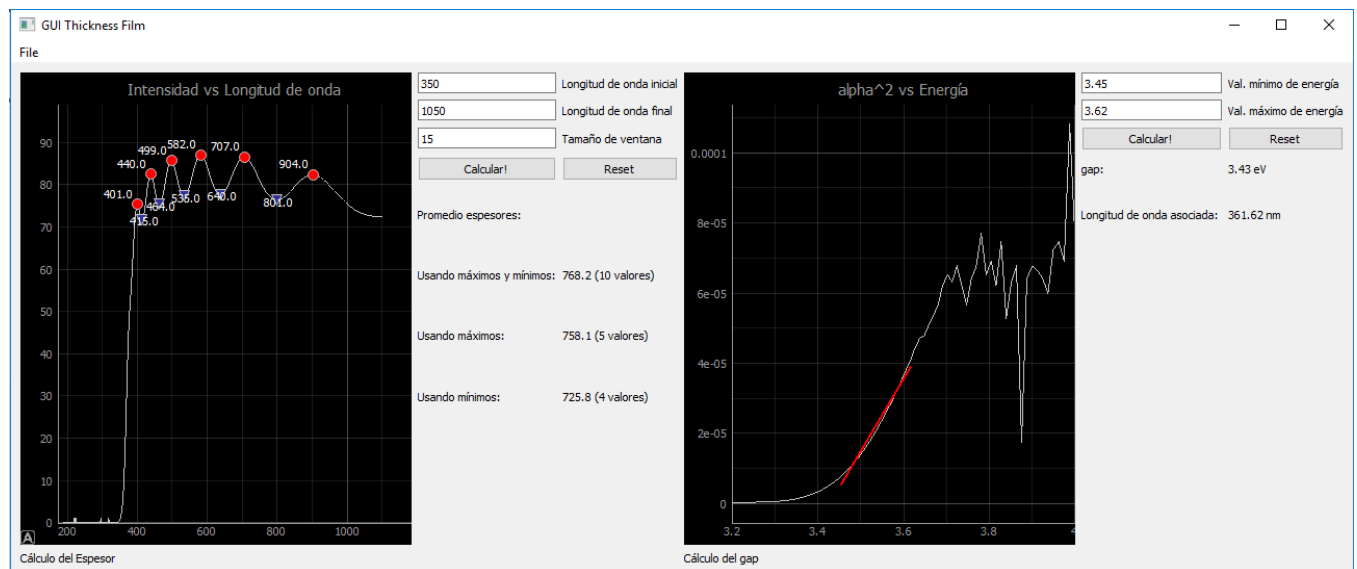


Figura 6.3. Interfaz Gráfica que permite detectar máximos y mínimos de la curva de transmitancia, así mismo permite calcular el espesor de la película y su Band Gap.

6.4. Demostración de la ecuación final de transmitancia

La ecuación de transmitancia que se obtuvo en términos de los coeficientes de reflexión y transmisión es:

$$T = t_1^2 t_2^2 e^{i\beta} \frac{1}{|1 - r_1 r_2 e^{2i\beta}|^2}$$

Centrámonos en el denominador y desarrollemos el cuadrado del módulo.

$$[1 - r_1 r_2 e^{2i\beta}][1 - r_1 r_2 e^{-2i\beta^*}] = 1 - r_1 r_2 e^{-2i\beta^*} - r_1 r_2 e^{2i\beta} + r_1 r_2 e^{2i\beta} r_1 r_2 e^{-2i\beta^*}$$

$$[1 - r_1 r_2 e^{2\beta}][1 - r_1 r_2 e^{-2\beta^*}] = 1 - r_1 r_2 e^{-2\beta^*} - r_1 r_2 e^{2i\beta} + r_1 r_2 r_1 r_2 e^{4Im[\beta]}$$

$$[1 - r_1 r_2 e^{2\beta}][1 - r_1 r_2 e^{-2\beta}] = 1 + r_1 r_2 r_1 r_2 e^{4Im[\beta]} - r_1 r_2 (e^{-2\beta} + e^{2\beta^*})$$

$$T = t_1^2 t_2^2 e^\beta \frac{1}{1 + r_1^2 r_2^2 e^{4Im[\beta]} - r_1 r_2 (e^{2\beta} + e^{2\beta^*})}$$

$$T = t_1^2 t_2^2 e^\beta \frac{1}{1 - 2r_1 r_2 \cos(2 Re[\beta]) e^{2Im[\beta]} + r_1^2 r_2^2 e^{4Im[\beta]}}$$

$$Re[\beta] = \frac{2\pi dn}{\lambda}$$

$$Im[\beta] = -\frac{\alpha d}{2}$$

$$T = t_1^2 t_2^2 e^\beta \frac{1}{1 - 2r_1 r_2 \cos \frac{4\pi dn}{\lambda} e^{-\alpha d} + r_1^2 r_2^2 e^{-2\alpha d}}$$

$$T = \frac{t_1^2 t_2^2 e^{-\alpha d}}{1 - 2r_1 r_2 \cos \phi e^{-\alpha d} + r_1^2 r_2^2 e^{-2\alpha d}}$$

$$\phi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

7. Referencias

- [1] B. Juárez García, Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultra-delgadas de Al, México: Tesis UNAM, 2016.
- [2] Z. Achour, T. Ktari, B. Ouertani, O. Touayar, B. Bessais y J. Brahim, «Effect of doping level and spray time on zinc oxide thin films produced by spray pyrolysis for transparent electrodes applications,» *Sensors and actuators*, n° 134, pp. 447-451, 2006.
- [3] K. L. Chopra, S. Major y D. K. Pandya, «Transparent Conductors- a status Review,» *Thin Solid Films*, n° 102, pp. 1-46, 1983.
- [4] M. T. Mohammad, A. A. Hashim y M. H. Maamory, «Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique,» *Materials Chemistry and Physics*, n° 99, pp. 382-387, 2006.
- [5] T. Minami, «Present status for transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes,» *Thin solid films*, n° 516, pp. 5822-5828, 2007.
- [6] A. A. Yaroshevsky, «Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust,» *Geochemistry International*, vol. 44, n° 1, pp. 48-55, 2005.
- [7] L. J. van der Pauw, «A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape,» *Philips Research Reports*, vol. 13, n° 1, pp. 1-9, 1958.
- [8] A. M. Goodman, «Optical Interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of transparent layer,» *Applied Optics*, vol. 17, n° 17, pp. 2779-2787, 1978.
- [9] A. Rosati, a y S. Kesteh, «Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique,» *Materials Characterization*, n° 58, pp. 319-322, 2007.
- [10] Z. Zhao, F. Fortunato, T. Neumuller y et.al., «Transparent conducting ZnO:Al films via CCVD for amorphous silicon solar cell,» de 29 *IEEE PCSC*, New Orleans, 2002.
- [11] R. Swanepoel, «Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon,» *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, pp. 1214-1222, 1983.
- [12] O. Gençyılmaz, F. Atay y I. Akyüz, «Deposition and Ellipsometric Characterization of Transparent Conductive Al-Doped ZnO for Solar Cell Application,» *Journal of Clean Energy Technologies*, vol. 4, n° 2, pp. 90-94, 2016.
- [13] M. Fok, *Optical properties of solids*, Oxford: Oxford, 2012.
- [14] E. Hecht, *Óptica*, Pearson, 2017.
- [15] R. J. D. Tiller, *Colour and Optical Properties of Materials*, Wiley, 2000.

- [16] P. A. Tipler y G. Mosca, Física para la ciencia y la tecnología, Barcelona: Reverté, 2005.
- [17] H. Kim y M. Gilmore, «Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices,» *Journal of Applied Physics*, vol. 86, nº 11, pp. 6451-6461, 1999.
- [18] M.J Alam y D.C Cameron, «Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol]gel process,» *Thin Solid Films*, nº 00, pp. 455-459, 2000.
- [19] M. Thirumoorthi y J. Thomas Joseph Prakash, «Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique,» *Journal of Asian Ceramic Societies*, nº 4, pp. 124-132, 2016.
- [20] Joseph George, y C.S. Menon, «Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films,» *Surface and Coatings Technology*, nº 132, pp. 45-48, 2000.
- [21] M. J. Rivera, E. B. Ramírez, B. Juárez, J. González, J. M. Gracia-Leon, L. Escobar-Alarcon y J. C. Alonso, «Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts,» *Thin Solid Films*, nº 605, p. 7, 2016.
- [22] N. B. Khelladi, «Optical properties of ZnO thin films,» *Advances in Material Science*, vol. 13, nº 1, pp. 21-29, 2013.
- [23] I. Shadia Jamil y A.-B. Riyad , «A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited Cds:In thin films,» *Journal of Materials Research and Technology*, nº 2, p. 221227, 2013.
- [24] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis y D. P. Birnier, «Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,» *Physica status solidi*, nº 8, pp. 1700-1710, 2015.
- [25] A. Gahtar, A. Rahal, B. Benhaoua y S. Benramache, «A comparative study on structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray method using different solvents,» *Optik*, nº 125, p. 3674–3678, 2014.
- [26] P. B. Nagy y L. Adler, «Surface roughness induced attenuation of reflected and transmitted ultrasonic waves,» *Acoustical Society of America*, vol. 82, nº 193, pp. 193-197, 1987.
- [27] C. K. Carniglia y D. G. Jensen, «Single-Layer model for surface roughness,» *Applied Optics*, vol. 41, nº 16, pp. 3167-3171, 2002.
- [28] V. Srikant y D.R Clarke, «On the optical band gap zinc oxide,» *Journal of Applied Physics*, vol. 83, nº 10, pp. 5447-5451, 1998.