



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Preparación de recubrimientos de óxidos
conductores en condiciones de baja presión

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE: FÍSICO

PRESENTA: ERICK
MONSIBAIS SILVA

DIRECTOR DE TESIS:
FIS. HÉCTOR DE JESÚS CRUZ MANJARREZ FLORES ALONSO

Cd. Universitaria, D.F. 2014





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.

Hoja de Datos del Jurado

1.Datos del alumno	1.Datos del Alumno
Apellido paterno	Monsibais
Apellido materno	Silva
Nombre(s)	Erick
Teléfono	22332095
Universidad Nacional Autónoma de México	Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias	Facultad de Ciencias
Carrera	Física
Número de cuenta	306768794
2. Datos del tutor	2.Datos del tuto
Grado	Fís
Nombre(s)	Héctor de Jesús
Apellido paterno	Cruz Manjarrez
Apellido materno	Flores Alonso
3. Datos del sinodal 1	3.-Datos del sinodal 1
Grado	Dr.
Nombre(s)	Octavio
Apellido paterno	Álvarez
Apellido materno	Fragoso
4. Datos del sinodal 2	4.- Datos del sinodal 2
Grado	Dr
Nombre(s)	Maximino
Apellido paterno	Avendaño
Apellido materno	Alejo
5. Datos del sinodal 3	5.-Datos del sinodal 3
Grado	Dr
Nombre(s)	Jesús Ángel
Apellido paterno	Arenas
Apellido materno	Alatorre
6. Datos del sinodal 4	6.-Datos del sinodal 5
Grado	Dra
Nombre(s)	Beatriz Elizabeth
Apellido paterno	Fuentes
Apellido materno	Madariaga
7.Datos del trabajo escrito.	7. Datos del trabajo escrito
Título	Preparación de recubrimientos de óxidos
Subtitulo	conductores en condiciones de baja presión
Número de páginas	63
Año	2014

DEDICATORIA

A mi madre

Quien en mi vida ha sido todo y más

AGRADECIMIENTOS

A mi madre. Por su apoyo y cariño durante toda mi vida

A mis Amigos. Cuyos consejos y ánimo me han ayudado día con día.

Al Fis. Héctor de Jesús Cruz Manjarrez Flores Alonso. Por su dirección y asesoría durante la realización de este trabajo, sus enseñanzas y consejos durante la carrera, que me han permitido convertirme en un mejor profesional.

Al Fis. Luis Flores Morales. Por su ayuda respecto a la caracterización morfológica de las muestras obtenidas, en el laboratorio de Ciencia de Materiales.

Al Dr. Óscar Genaro de Lucio Morales. Por su ayuda en la caracterización de las muestras obtenidas, en el laboratorio 5.5.

Al Dr. Carlos Magaña. Por su ayuda en la caracterización eléctrica de las muestras obtenidas, en el laboratorio de películas delgadas y recubrimientos.

Al Dr. Octavio Álvarez Fragoso. Por fungir como sinodal para mi examen profesional.

Al Dr. Maximino Avendaño Alejo. Por fungir como sinodal para mi examen profesional.

Al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre. Por fungir como sinodal para mi examen profesional.

A la Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga. Por fungir como sinodal para mi examen profesional.

Al Instituto de Física. Por permitirme realizar mi servicio social y tesis dentro de sus instalaciones, utilizando su equipo.

A la Facultad de Ciencias. Por todos los años que me permitió prepararme como científico y la disponibilidad para usar sus instalaciones y equipo durante la realización de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	V
FUNDAMENTOS FÍSICOS.....	9
1.1 TECNOLOGÍA DE VACÍO.....	9
1.2. PROCESOS DE INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS	15
1.3 PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING).....	20
1.4 ÓXIDOS CONDUCTORES	27
MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	33
2.1 RETRODISPERCIÓN DE RUTHERFORD.....	33
2.2 ESPECTOFOTÓMETRO	35
2.3 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA	37
2.4 MÉTODO DE CUATRO PUNTAS.....	38
DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
RESULTADOS.....	50
4.1 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	50
4.2 COMPONENTES.....	56
4.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	59
4.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	60
CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS.....	62

INTRODUCCIÓN

La investigación e innovación tecnológica guardan un valor estratégico en el desarrollo integral de cualquier nación. Un mundo cada vez más abierto y económicamente ligado ha motivado que la inversión en estos temas se vuelva cada vez más necesaria y determinante, tanto para el sector privado que busca posicionarse en diversos mercados, no estancarse y morir; como para el sector público, para el cual representa flujo de capitales hacia sus territorios, creación de industria e incremento de su capital humano calificado en estos temas.

Una buena manera de comenzar a contribuir al desarrollo tecnológico de México, es que desde el sector científico se presenten ideas e investigaciones novedosas, en todos los niveles, no solo en el posgrado. La tesis de licenciatura es un buen momento para hacerlo, no solo es el primer trabajo profesional sobre la disciplina que se estudió, que realiza cada estudiante de ciencia, representa la capacidad de imaginar, diseñar, tomar decisiones y responsabilidades, culminando una investigación científica por iniciativa propia, aspectos fundamentales en la vida profesional de cualquiera y que no siempre se desarrollan dentro del salón de clases.

El presente trabajo muestra la fabricación de recubrimientos transparentes conductores. El proceso de elaboración se llevó a cabo por el método de sputtering; se eligió aluminio por ser un material ampliamente usado en el sector de laboratorio y su relativamente sencilla oxidación. El oro se eligió como dopante por ser un metal noble y un buen conductor eléctrico.

La fabricación de óxidos conductores transparentes es una de las actividades con más desarrollo dentro de la ciencia e ingeniería de materiales en particular de los materiales compuestos, por su parte la fabricación de películas delgadas y recubrimientos, han contribuido a la miniaturización y optimización de componentes electrónicos en la última década. Ambas actividades están íntimamente ligadas al quehacer científico durante el transcurso de la carrera, no solo porque la física es una ciencia experimental y el verdadero

aprendizaje y reafirmación de los conceptos aprendidos durante las clases se realiza en el laboratorio, sino también, entrelazan conocimientos de electromagnetismo para estudiar el comportamiento eléctrico del material, mecánica clásica en el funcionamiento del sistema de vacío y la pulverización iónica, química para estudiar los óxidos conductores, termodinámica para predecir los resultados de los procesos de horneado y la resistencia de los sustratos al mismo, además, el desarrollo de este proyecto sirve como antesala o introducción al estudio más profundo de la ciencia e ingeniería de materiales como parte de la formación encaminada a producir innovación tecnológica en el futuro

La tesis consta de 5 capítulos, de los cuales el primero habla sobre las herramientas experimentales necesarias para la realización de este proyecto y los fenómenos físicos que las describen.

El capítulo 2 trata sobre los métodos de caracterización utilizados, la forma en que funcionan y por qué se eligieron entre los muchos métodos que existen para caracterizar.

El capítulo 3 aborda detalladamente el proceso experimental realizado, describe el equipo utilizado y las etapas realizadas durante la fabricación de las muestras, las capas depositadas, procesos de oxidación y caracterización.

El capítulo 4 presenta los resultados del proyecto así como su análisis.

Por último el capítulo 5 presenta las conclusiones sobre todo el desarrollo de este proyecto.

Todo el proceso fue realizado dentro del laboratorio de Alto Vacío del Instituto de Física, UNAM. Y la caracterización de las muestras, fue hecha en distintos laboratorios del Instituto de Física y la Facultad de Ciencias de la UNAM.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS FÍSICOS.

Este capítulo presenta las herramientas experimentales necesarias para la realización del proyecto y sus fundamentos.

Cabe destacar la utilidad de la tecnología del vacío para fabricar los recubrimientos de aluminio y oro por el método de sputtering; el vacío nos permite mejorar la pureza de los recubrimientos con el fin de conseguir el dopado apropiado del óxido conductor y su correcto funcionamiento eléctrico. En condiciones de vacío se reduce la cantidad de oxígeno en el medio, disminuye el vapor de agua, aumenta el camino libre medio.

1.1 TECNOLOGÍA DE VACÍO.

Vacío es una condición que refiere un volumen a presión menor que la atmosférica estándar.¹

Con el paso de los años la implementación del vacío en la realización de experimentos científicos ha cobrado importancia, tanto que es imprescindible en la actualidad. El camino libre medio es trascendental en el depósito de recubrimientos en forma de película delgada, no solo para asegurar la pureza, también para que sea posible realizar el proceso; En el caso del sputtering es necesaria una presión base del orden de $10^{-6} Torr$, para que las partículas expulsadas del blanco mediante la colisión con iones, logren llegar al sustrato. A esta presión, el camino libre promedio es de 50mm.

¹ $1 \text{ Atm estándar} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr}$

Se distinguen 5 intervalos de vacío:

Intervalo de vacío	Intervalo de presión[Torr]
Bajo vacío	$760 - 1 \times 10^{-3}$
Vacío Medio	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-5}$
Alto vacío	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-7}$
Muy alto vacío	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-10}$
Ultra alto vacío	$1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-12}$

Tabla 1. Intervalos de vacío

Dadas las condiciones de baja presión y densidad del gas, puede describirse su comportamiento con la ecuación del gas ideal:

$$pV = nRT. \quad [1]$$

Con p la presión en Pascales (Pa), V es el volumen de la cámara en metros cúbicos, n es la cantidad de sustancia en moles, T es la temperatura absoluta en Kelvin y R es la constante universal de los gases ($8.314473 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol K}}$)

Los gases están constituidos por moléculas en constante movimiento, el cual está relacionado directamente con la temperatura del gas; durante su movimiento, las partículas colisionan con las paredes del recipiente y le transfieren momento, el promedio de la transferencia del momento de todas las partículas puede medirse e interpretarse como la presión del gas.

El camino libre medio ($\bar{\lambda}$) de las partículas es:

$$\bar{\lambda} = \frac{T k_B}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad [2]$$

² Ver referencia 13

Con p la presión, d^2 el cuadrado del diámetro de las partículas, T la temperatura absoluta en Kelvin y k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ Joule/Kelvin}$). Para partículas que van desde nanómetros hasta picómetros de diámetro.

De esta última ecuación es fácil darse cuenta que el camino libre medio depende inversamente de la presión, si suponemos un proceso isotérmico, como es el caso, una presión muy baja causa que el camino libre medio se incremente en gran medida, lo cual facilita que las moléculas eyectadas del blanco lleguen al sustrato a depositarse y el recubrimiento formado posea mayor uniformidad y pureza al reducir la cantidad de contaminantes que se depositan en el sustrato por colisión de moléculas. Por pruebas experimentales en el laboratorio, el camino libre medio requerido para que exista depósito de aluminio y oro en los sustratos de cuarzo es de 50mm^3 .

Un sistema de alto vacío está constituido de dos partes principales. Una línea de bajo vacío la cual se encarga de llevar la cámara desde la presión atmosférica hasta $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$, esta línea funciona a base de una bomba mecánica y una bomba de difusión o turbomolecular encargada de llegar a una presión del orden de 10^{-6} Torr .

Las bombas de vacío son instrumentos que reducen y mantienen la presión de una cámara, su mecanismo consiste en un rotor cilíndrico excéntrico que gira dentro de una cavidad cilíndrica de mayor diámetro (estator), (Figura 1), mientras gira el rotor, conduce todo el gas contenido en el estator hacia la salida que comunica con una cámara llena de aceite y de ahí es expulsado al exterior (Ley de Boyle). Generalmente operan entre 350 y 700 revoluciones por minuto.

³ Ver referencia 1

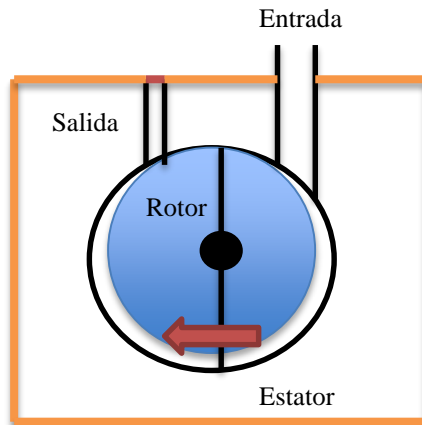


Figura 1. Esquema Bomba Mecánica

Una vez que la bomba mecánica llega a su límite de funcionamiento (en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} Torr) es necesario pasar a la línea de alto vacío, las cuales pueden ir desde 10^{-3} Torr hasta 10^{-7} Torr. Las líneas de alto vacío están compuestas por distintos tipos de bombas, una mecánica, para su operación en el intervalo del estado viscoso y una de difusión o una turbo molecular, para operar en el intervalo del estado molecular.

Las bombas turbo moleculares (Figura 2) tienen varias etapas de compresión, cada una de las cuales consiste en pares de rotor-estator montados en serie; el gas capturado en las primeras etapas es empujado hacia las etapas posteriores y comprimido sucesivamente hasta una presión ligeramente mayor de la presión de apoyo. Debido a que la compresión de cada etapa es aproximadamente 10 veces mayor que la anterior, cada etapa que se encuentra más próxima a la salida es considerablemente más pequeña que las etapas al ingreso a la bomba que le preceden. Cuando las moléculas de gas penetran por la boca de entrada, el rotor, que posee numerosas aspas en ángulo, golpea las moléculas, de esta manera la energía mecánica de las aspas es transferida a las moléculas de gas. Con este nuevo momento que han adquirido, las moléculas de gas entran en las aberturas de transferencia de gas del estator. El cual las conduce a la próxima etapa donde nuevamente golpean con la superficie del rotor.

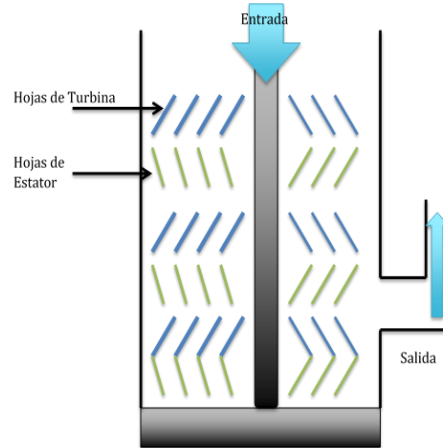


Figura 2. Esquema de una bomba turbo molecular

Existen otros componentes importantes del sistema de vacío como son la cámara de vacío generalmente está hecha de acero inoxidable o vidrio resistente al vacío, se monta sobre una placa de metal con sellos para evitar fugas. Dentro de la campana se puede instalar un sistema de evaporación o un arreglo de magnetrones según el proceso que se quiera desarrollar como evaporación térmica al vacío o sputtering.

Las bombas necesitan mantenerse frías, por lo cual se pueden utilizar distintos tipos de sistemas de refrigeración como recirculación de agua, ventiladores de aire o nitrógeno líquido, según las necesidades propias de cada sistema, por lo general las bombas turbo moleculares cuentan con un sistema de refrigeración por recirculación de agua.

Los conectores y conductores, son piezas de acero inoxidable en forma de cruz, sobre los cuales se montan empaques resistentes al alto vacío, los conductores son generalmente tubos hechos del mismo material que los conectores que sirven para dar la geometría deseada al sistema, entre estos se colocan válvulas de paso para aislar las etapas de alto y bajo vacío.

Para controlar los sistemas de vacío y saber en qué intervalo de vacío se está trabajando, existen los medidores de presión. Los absolutos son aquellos que no dependen de la naturaleza del gas que se evacua. Los indirectos miden la presión relacionándola con las propiedades del gas, como son la conductividad térmica y la ionización.

Los medidores de conducción térmica miden la presión en función de la conductividad térmica de la atmósfera presente dentro de la cámara de vacío. Compuestos de un alambre termopar formado por la unión de dos metales, que mide la temperatura del gas en la cámara y produce una diferencia de potencial. La presión está dada por:

$$p = \frac{Q_c}{K_q(T_s - T_e)2\pi l r_s} \quad [3]$$

Donde p , representa la presión del gas, Q_c representa el transporte de calor, K_q es la conducción térmica del gas (0.016 W/m K para el argón), $T_s - T_e$ representa la diferencia de temperatura entre el alambre del termopar y su recubrimiento, r_s es el radio del alambre y l es la longitud del alambre.

El medidor de ionización de cátodo frío (Figura 3a) se basa en la descarga de los iones ocurrida en un ambiente de baja presión, este medidor cuenta con dos placas como cátodos y un aro central como ánodo, se aplica una diferencia de potencial de 2000 volts y un campo magnético entre el cátodo y el ánodo

El medidor de cátodo caliente (Figura 3b) consiste en un tríodo donde el filamento es a la vez el cátodo, su rango de operación se encuentra entre 10^{-2} torr y 10^{-10} torr . Una corriente de electrones regulada es emitida por un filamento caliente. Los electrones son atraídos hacia una red helicoidal por un potencial de corriente continua de 150 volts. La mayor parte de los electrones pasan a través de la red, y chocan con moléculas de gas en el volumen cerrado, provocando una fracción de ellos para ser ionizado. Los iones de gas formados por las colisiones de electrones son atraídos por el alambre de colector ion central por la tensión negativa en el colector.

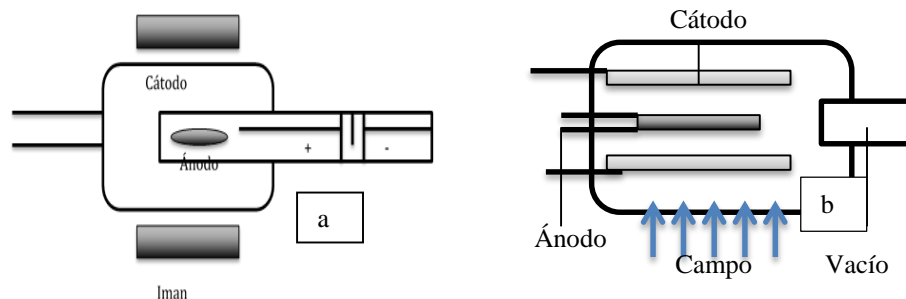


Figura 3 Medidor de cátodo frío a) y cátodo caliente b)

1.2. PROCESOS DE INTERACCIÓN DE PARTÍCULAS

En general, cuando un conjunto de partículas interactúa con la materia, tienen lugar una serie de procesos que ocasionan que la cantidad incidente de partículas disminuya. Este fenómeno se puede producir por degradación energética, dispersión, captura o transformación de las partículas primarias.

Cuando un conjunto de partículas interactúa con un sólido da lugar a alguno de los siguientes procesos (Figura 4):

Efectos en la superficie:

- Aumento de la temperatura.
- Erosión.
- Emisión de electrones.
- Implantación iónica.

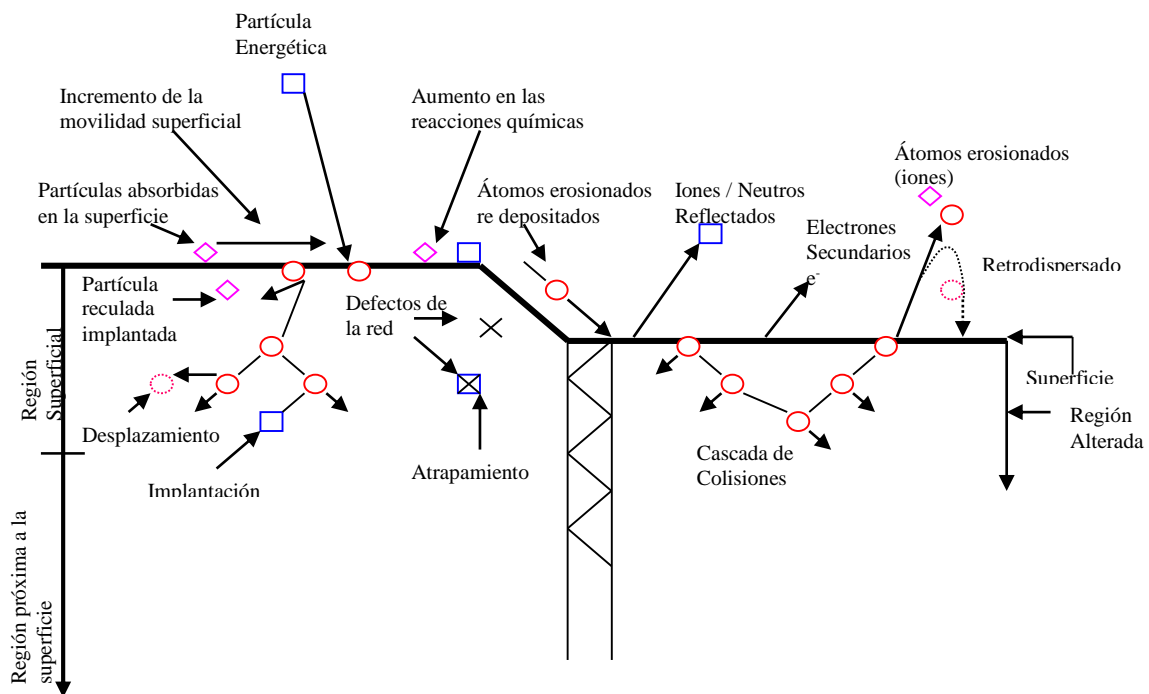
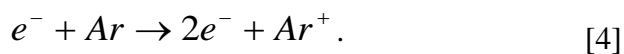


Figura 4. Procesos de interacción de partículas energéticas con sólidos⁴

⁴ Ver referencia 1

Para gases expuestos a una diferencia de potencial, el fenómeno más importante es la ionización.

La ionización por impacto de un electrón es la más relevante de las colisiones inelásticas en una descarga. Para nuestro caso en particular, tenemos un plasma de Argón (Ar^+) y la reacción que se cumple es:



Los dos electrones que resultan de la reacción, se aceleran nuevamente por efecto del campo eléctrico; produciendo con esto una ionización en cadena de los átomos neutros del Argón. Este proceso es el que permite mantener la descarga luminosa.

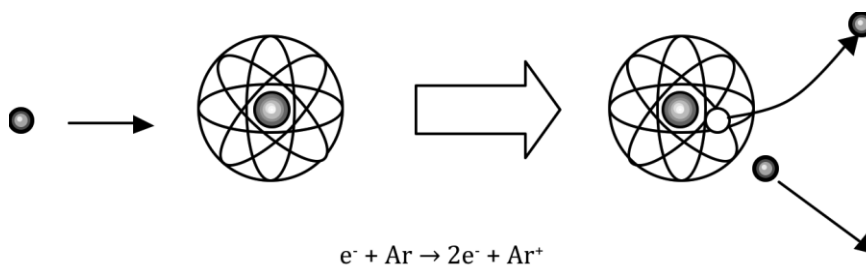


Figura 5. Proceso de ionización

El potencial de ionización es la energía necesaria para remover al electrón más débilmente ligado al átomo.

El resplandor de la descarga luminosa es una de sus características más relevantes. Dicho resplandor se origina en el fenómeno conocido como *relajación* o bien, desexcitación de moléculas y átomos que se encuentran excitados electrónicamente; es decir, como el estado excitado es inestable, el electrón tiende a regresar pronto a su estado base ya sea en una o varias transiciones; además cada una de éstas transiciones se acompaña de la emisión de un fotón de energía igual a la diferencia de energía entre los niveles cuánticos en los que osciló el electrón.

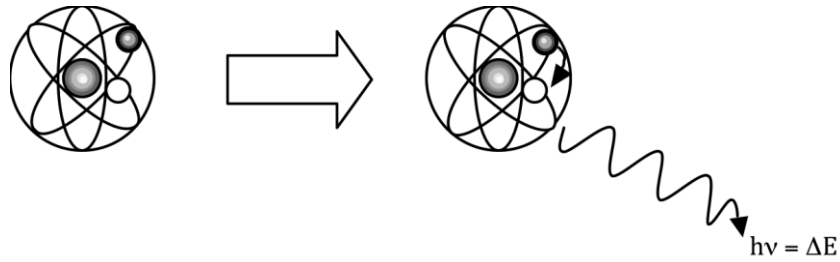


Figura 6. Relajación del átomo

El proceso inverso de la ionización es justamente el proceso de recombinación, éste ocurre cuando un ion positivo (en éste caso, del plasma) captura un electrón libre para formar así, un átomo neutro. En el fenómeno del sputtering, la recombinación se realiza de manera más frecuente cuando los iones acelerados del plasma impactan la superficie del sólido (blanco).

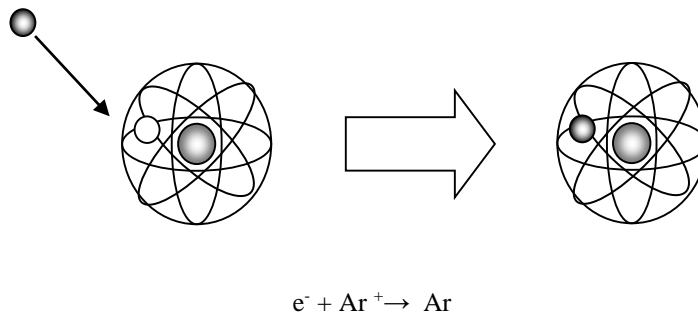


Figura 7. Recombinación

La expresión matemática que establece la fuerza magnética que recibe una carga en movimiento es:

$$\vec{F}_m = q\vec{v} \times \vec{B}. \quad [5]$$

Donde el producto vectorial, \vec{F}_m no sólo es perpendicular a la velocidad \vec{v} , sino también lo es al campo magnético \vec{B} ; además, cuando la velocidad \vec{v} es paralela al campo \vec{B} , la fuerza magnética es cero. La contribución del campo eléctrico es nula, dada la dirección de la velocidad de las partículas.

Una partícula que se mueve a través de un campo magnético constante no tiene cambios en su energía cinética por lo cual podemos concluir que, una partícula sometida a una fuerza magnética cambiará la dirección de su velocidad, pero no su valor, es decir, será desviado pero su energía permanecerá constante. Podemos distinguir tres casos diferentes:

Caso 1

Para éste caso, la partícula cargada se mueve al principio en la dirección del campo magnético y avanza en esa dirección sin cambiar el valor de su velocidad (Figura 8 (a)).

Caso 2

Si la velocidad de la partícula es perpendicular al campo magnético, entonces se tiene un movimiento circular uniforme. La dirección de la fuerza magnética es siempre hacia el centro de la trayectoria circular en la que se está moviendo la partícula cargada con un valor constante de su velocidad \mathbf{v} ; además, la partícula cargada rodea las líneas del campo magnético en un plano que es perpendicular a \mathbf{B} . (Figura 8 (b)).

Caso 3

$$r = \frac{mv}{qB}. \quad [6]$$

En el caso de que la trayectoria de la partícula cargada de velocidad \mathbf{v} no sea perpendicular a \mathbf{B} , existe una componente de la velocidad $\mathbf{v}_{\parallel} = \mathbf{v} \cos \theta$, donde θ representa la desviación entre la partícula y el campo magnético, a lo largo del campo magnético \mathbf{B} , dicha componente no cambia de dirección ni de magnitud, además existe la componente perpendicular a \mathbf{B} , $v_{\perp} = v \sin \theta$, ésta componente cambia su dirección continuamente y mantiene constante su magnitud; entonces, el movimiento resultante será la superposición de un movimiento en línea recta con velocidad constante y de un movimiento circular uniforme en un plano que es perpendicular a dicha recta, lo que

produce que, la partícula cargada se mueva con una trayectoria helicoidal cuyo eje de simetría es la dirección del campo magnético en cada punto. (Figura 8 (c)).

Siempre que una partícula cargada se proyecta en un campo magnético uniforme, se mueve en una hélice enrollada alrededor de las líneas del campo magnético con rapidez constante; en el caso de que las partículas cargadas sean electrones, que difieren entre ellos en su velocidad y energía inicial, y que sean inyectados en un campo magnético uniforme, cada electrón se moverá en una trayectoria inicial; y aunque los electrones tienen diferentes velocidades entre sí, cada uno mantendrá constante su velocidad. Otro punto importante de mencionar es que todos los electrones, a pesar de que difieren en sus velocidades, trayectorias y energías; completan una vuelta en el mismo tiempo, lo que origina que tengan la misma frecuencia. A ésta frecuencia se le conoce como Frecuencia del Ciclotrón, dada por la expresión:

$$\omega = \frac{qB}{m}. \quad [7]$$

Donde q es la cantidad de carga, B es la intensidad de campo magnético y m es la masa de la partícula.

Experimentalmente es posible controlar la intensidad de campo magnético y sabiendo que iones están presentes, podemos modular la frecuencia.

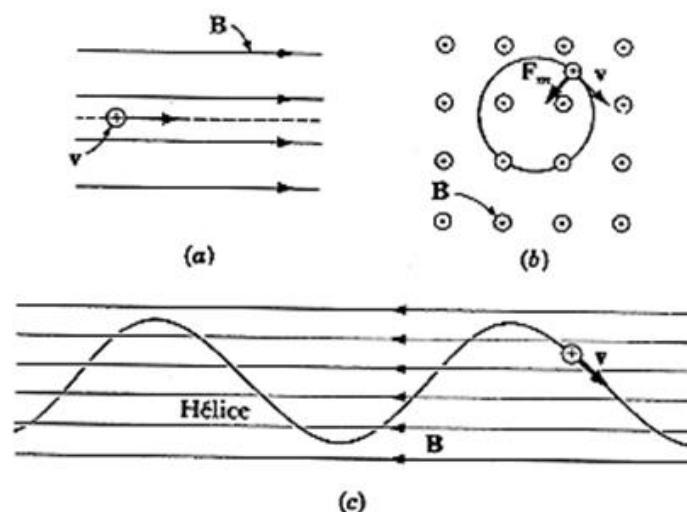


Figura 8. Ejemplos de los casos 1 (a), 2 (b) y 3(c)

1.3 PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING).

En el proceso de sputtering, un material sólido se erosiona por el impacto de distintas partículas energéticas; el material crea vapor que se deposita sobre una superficie y forma capas (Figura 9). El material base del depósito, es decir, el blanco, es el electrodo (cátodo) al que se le aplica una diferencia de potencial negativa. Cuando se quiere producir un depósito, la cámara de crecimiento debe mantenerse a una presión baja del gas formador del plasma, que para éste caso en particular es Argón (Ar). El gas de trabajo se ioniza por la presencia de un campo eléctrico intenso, ésta ionización genera un plasma auto sostenido, que es confinado por un campo magnético en la región cercana al cátodo; los electrones secundarios en la región cercana al material permiten que la ionización se incremente y además se hace continua. Los iones positivos de Argón (Ar^+) se aceleran hacia el cátodo, debido al potencial negativo de éste, y lo golpean. La energía de los iones positivos es de varios cientos de electronvolts (eV), es por esto que la colisión con el blanco erosiona el material superficial, que sale en forma de vapor y posteriormente se adhiere a la superficie del sustrato. La energía de los iones se mantiene en el intervalo de 100 a 300 eV debido a que es la zona donde el proceso presenta mayor eficiencia⁵.

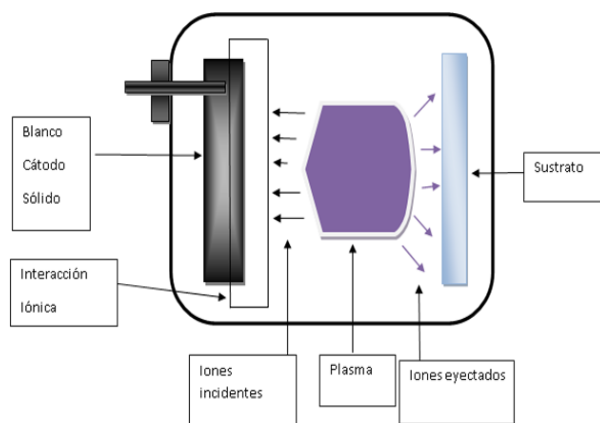


Figura 9. Proceso de sputtering

⁵ Ver referencia 1

Mecanismo del Sputtering

El sputtering es un proceso estadístico que se presenta como el resultado de un intercambio lineal de cierta cantidad de movimiento en un proceso; dicho proceso de colisiones se crea debido a la incidencia de los proyectiles energéticos.

Considerando que la colisión se da entre dos partículas de masas m y M , además la masa M está en reposo y la masa m colisiona con una velocidad v_i y a un cierto ángulo θ entre la línea de unión de los centros de las masas m y M y la horizontal. Si consideramos el instante de la colisión y las leyes de conservación de momento lineal y conservación de energía tenemos, que la fracción de la cantidad de energía cinética que se transfiere en dicha colisión elástica es:

$$f(m, M) = \frac{4mM}{(M+m)^2} \quad [8]$$

Donde f es la función de transferencia de energía y el segundo término corresponde a la fracción de energía que se transmite en la colisión.

Los casos frontera se dan, cuando las masas de ambas partículas son semejantes y el otro cuando una masa es mucho mayor que la otra. Este último caso frontera, implica que tendríamos iones con una masa muy pequeña comparada con la masa de los átomos del material sólido (blanco), es decir, tendríamos una transferencia de energía muy pobre, lo que nos daría como resultado una probabilidad muy baja de eyección y por el contrario, aumentaría la probabilidad de choques con un consecuente aumento de temperatura. Este hecho nos permite evaluar a nivel macroscópico la eficiencia de sputtering.

La eficiencia de sputtering S , se refiere a la proporción de átomos eyectados de la superficie del sólido debido al bombardeo de los iones incidentes, y se define como el número de átomos removidos de la superficie del sólido por ion incidente, es decir:

$$S = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{iones incidentes}} \quad [9]$$

Además, la eficiencia de sputtering depende en cierta medida de los siguientes factores:

- Energía de los iones
- Material del blanco
- Ángulo de incidencia de los iones
- Estructura del blanco

Cuando los iones bombardean al sólido, la dirección en la que lo hacen no se puede controlar, sin embargo, existen ciertos arreglos geométricos del campo magnético externo con los que se puede establecer una dirección de incidencia preferente, de tal manera que la eficiencia del sputtering se incrementa con el ángulo de incidencia de los iones.

Se ha encontrado un máximo en la eficiencia para ángulos entre 60° y 80° , y disminuye de manera rápida para ángulos mayores; cuando el ángulo de incidencia de los iones es normal a la superficie, la producción de sputtering se reduce a un valor muy cercano al cero y además, los iones energéticos tienen una alta probabilidad de implantarse dentro del sólido.

Dependiendo de la forma en que el plasma es generado, se pueden distinguir dos tipos de sputtering, por corriente directa y por radiofrecuencia. A partir de la presencia de reacciones durante el proceso, se puede distinguir entre sputtering reactivo y no reactivo.

El sputtering de corriente directa se basa en una descarga tipo diodo que se genera con dos electrodos colocados dentro de una cámara de vacío, y una fuente de potencia de alto voltaje externa; por tanto, un campo eléctrico está siempre presente en la cámara. Si un electrón se encuentra cerca del cátodo, éste será acelerado rápidamente hacia el ánodo. Bajo una condición de densidad de gas apropiada, el electrón toma la suficiente energía para ionizar a uno de los átomos del gas en la cámara, al colisionar genera un ion y un electrón secundario, los cuales son acelerados por el campo eléctrico: el ion hacia el cátodo (blanco) y el electrón hacia el ánodo (Figura 10). Los iones serán acelerados hacia el cátodo y pueden colisionar entre sí con una energía cinética alta, causando la emisión de diversas partículas. Entre las partículas emitidas se encuentran electrones secundarios los

cuales pueden ocasionar que la ionización continúe. Cuando el número de electrones creados es suficiente para producir un número de iones de igual cantidad, estos son capaces de sostener el plasma, es entonces cuando el gas se ilumina.

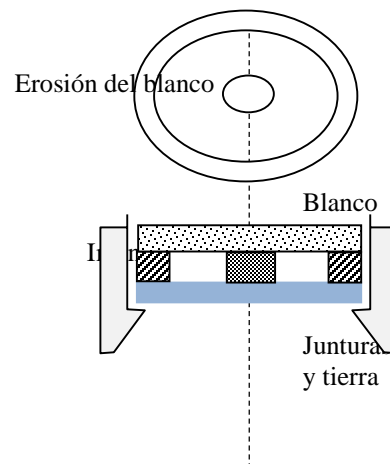


Figura10. Esquema de un magnetrón para sputtering

Existen dos modos principales de crecimiento de la película: en 2D y 3D. El crecimiento de dos dimensiones, también llamada capa por capa de crecimiento, es el modo más usual.

El crecimiento tridimensional también se conoce como crecimiento isla. El crecimiento de isla es común cuando los metales se depositan en los aislantes, donde los enlaces entre los átomos de la película son más fuertes que los enlaces entre los átomos de película y el sustrato. Un tercer modo, llamado Stranski - Krastanov, es una mezcla de 2D y 3D-modos. La comprensión de los mecanismos de crecimiento es difícil de alcanzar, y es difícil predecir qué modo de crecimiento tendría lugar. Si medimos las primeras etapas de crecimiento de película delgada mediante técnicas sensibles de la superficie podemos distinguir los mecanismos de crecimiento. En modo 2D de crecimiento; la vista del sustrato desaparece rápidamente porque toda la superficie se cubre por la capa depositada. En el modo 3D (Figura 11), la vista del sustrato disminuye lentamente a medida que la proporción de área abierta es reducida.

En las etapas iniciales de crecimiento 3D, numerosos y pequeños núcleos se forman en la superficie. Ésta es una transformación de fase de vapor a la fase sólida. Estos pequeños núcleos son móviles, y crecen mediante la fusión con otros núcleos, pero también pueden incorporar átomos de la fase de vapor. Algunos de los átomos de elementos de empuje nuevamente se evaporan de inmediato y no contribuyen al crecimiento, algunos pequeños núcleos también se vuelven a evaporar. Los núcleos crecen en tamaño para convertirse en islas, pero permanecen separadas, y más núcleos se pueden formar en la zona entre las islas. La coalescencia es impulsada por energía superficial (y área superficial), como el movimiento de gotas en la superficie. Las islas se fusionan eventualmente para formar una capa continua. Para las películas de metal esto sucede de 10 a 20nm de espesor (100-200 capas atómicas).

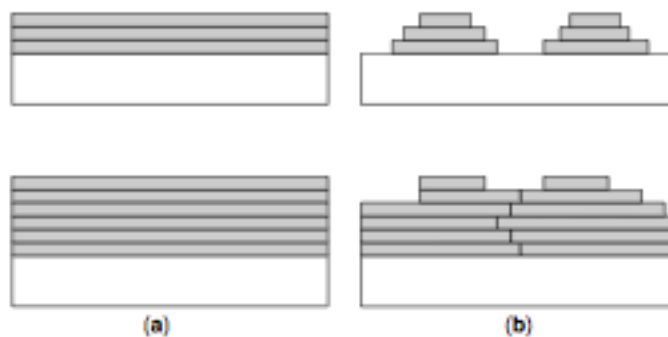


Figura 11. Crecimiento en 2D Y 3D

Los modelos de crecimiento de películas explican su estructura en los momentos cruciales de crecimiento y de qué tipo pueden ser. La primera pregunta es qué clase de recubrimientos formarán películas amorfas y que se traduce en (poli) películas cristalinas. El silicio y otros materiales de unión covalente a menudo terminan películas como amorfas, y muchos compuestos y aleaciones de metal con átomos de tamaño similar resultan en películas amorfas. La deposición de metal elemental por lo general resulta en películas policristalinas. La cristalinidad de las películas bombardeada se determina por las interacciones complejas entre el sustrato (su composición química y las características estructurales y de la temperatura) y la película en crecimiento. En la figura la presión y la temperatura son las principales variables que explican la microestructura de la película (temperaturas se normalizan a las temperaturas de punto de fusión, T / T_m , en K).

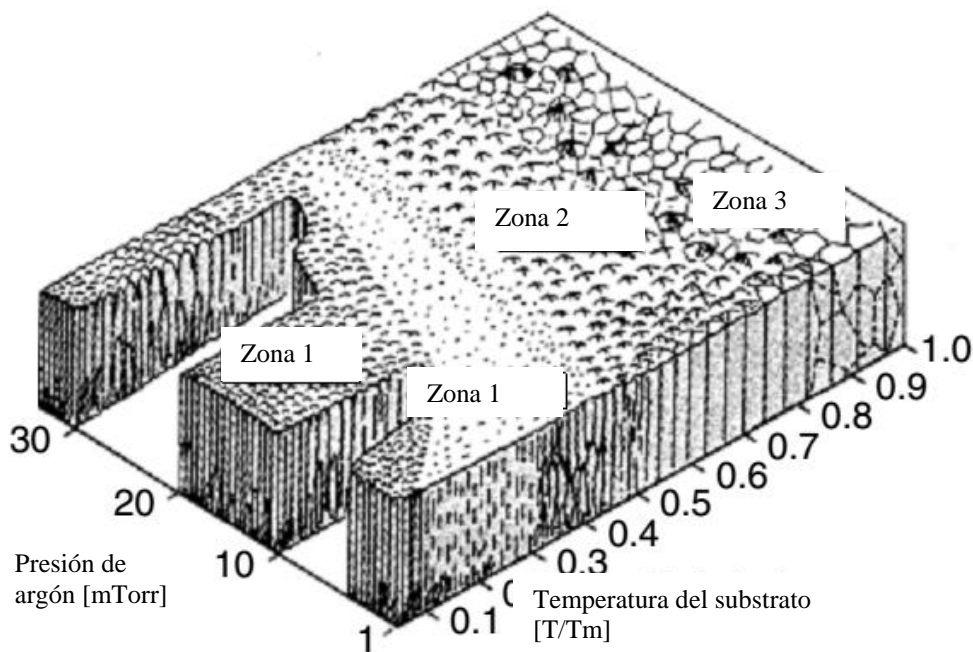


Figura 12 .Estructura de las películas⁶

La zona 1 es un grano pequeño y poroso. Zona 2 tiene granos columnares grandes y la Zona 3 exposiciones de granos aún más grandes. La región intermedia se denomina Zona -T (para la transición).

Z1 (Figura 12), es la región donde la especie que incide se combina permitiendo procesos químicos lentos debido a la baja temperatura, los átomos incidentes se incrustan de inmediato y casi no se mueven. Esto conduce a una estructura porosa con granos columnares. Tal estructura está bajo tensión de tracción moderada. Los huecos entre los granos tienen un tamaño de nanómetros, lo que conduce a la reducción de la densidad medible y mala estabilidad debido a la absorción de humedad y el oxígeno. Las impurezas tales como oxígeno pueden cambiar la tensión intrínseca de la tracción a la compresión y complicar el modelo simple que se ha descrito anteriormente.

A menor presión, el bombardeo de iones induce densificación de la película, y la tensión de la película es altamente extensible. Un aumento adicional en el bombardeo de iones (a presión inferior o superior de potencia de bombardeo iónico) conduce a la

⁶ Ver referencia 17

desaparición de huecos y la conversión a esfuerzo de compresión. Una temperatura más alta conduce a una mayor difusión superficial que se puede calcular a partir de la ecuación

$$X^2 = \sqrt{4Dt}. \quad [10]$$

Donde $D = D_0 \exp\left(-\frac{6.5T_m}{T}\right)$, T_m es la temperatura de fusión, D_0 es la constante de difusión ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) y t es el tiempo de depósito de la siguiente capa de material. La ecuación 10 nos permite modelar difusión de material a bajas presiones y para tamaños de grano cercanos a los nanómetros, permite calcular la temperatura de transición entre la zona 1 y zona 2.

Z2 se produce a $T / T_m > 0.3$, por lo que la difusión superficial es significativa. Los granos se hacen más grandes, y los defectos son eliminados. Z3 se produce a $T / T_m > 0.5$, y el proceso de difusión es muy rápido. Eliminación de los huecos aumenta la difusión. Las películas son recocidas durante la deposición

El tamaño de grano final se determina por etapas de recocido posteriores. El tamaño de grano de aluminio por bombardeo iónico es $0.5 \mu\text{m}$, similar a un espesor de película típica. En las líneas de 3 micras, siempre hay muchos granos en toda la línea, pero en líneas de 0,5 micras, la situación cambia espectacularmente, prácticamente no hay límites de tres granos y los granos son de extremo a extremo, conocido como estructura de bambú. Todos los procesos que dependen de los límites de grano, tales como la difusión y la electromigración, se ven fuertemente afectados. La estructura de la película puede cambiar no sólo de forma continua como se ha descrito anteriormente, sino también bruscamente.

Los granos en películas policristalinas pueden tener cualquier orientación de los cristales, pero en la práctica, las películas son a menudo fuertemente texturizadas, la distribución de las orientaciones de grano son a lo largo de uno o dos planos de cristal. Por ejemplo, películas de aluminio por lo general presentan la cara cristalina de mínima (111), es decir, planos paralelos a la superficie de la oblea del sustrato. La textura se establece durante la deposición, y no se ve muy afectado por etapas de recocido posteriores por debajo de $(2/3) T_m$. La textura es la herencia común, películas posteriores adquieren

fácilmente la misma textura que la película subyacente. Por lo tanto, capas delgadas de semillas se pueden usar para modificar las capas gruesas.

1.4 ÓXIDOS CONDUCTORES

Un óxido es un compuesto químico que está constituido de uno o varios átomos de oxígeno con estado de oxidación -2 y otros elementos, esto se refiere a que los átomos de oxígeno presentes en el compuesto necesitan 2 electrones para cumplir la regla del octeto y de esta manera adquirir una configuración electrónica estable, como en los gases nobles.

La oxidación es una reacción química donde un compuesto cede electrones y así aumenta su estado de oxidación. Existe otra reacción química llamada reducción, que de manera contraria, el compuesto adquiere electrones y así reduce su estado de oxidación. A este par de reacciones químicas se les denomina reacciones reducción-oxidación (redox), donde hay una transferencia de electrones entre varios elementos o compuestos químicos. En estas reacciones participa un agente reductor, el elemento o compuesto que cede electrones y aumenta su estado de oxidación (oxidándose), y un agente oxidante, el elemento o compuesto que adquiere electrones y de esta manera su estado de oxidación es inferior al anterior (reduciéndose).

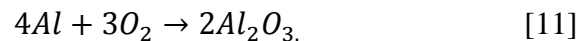
Los óxidos conductores transparentes son materiales eléctricamente conductores con baja absorción del espectro visible. Comúnmente son preparados usando técnicas para crecer recubrimientos; suelen tener semiconductores como parte de los materiales que los componen y metales como dopantes de los mismos, estos componentes permiten construir recubrimientos tipo N y tipo P usados como parte de celdas solares y contactos eléctricos. Los recubrimientos tipo N cuentan con un dopaje que permite la aparición de electrones sin huecos asociados a los mismos, lo que les permite entregar electrones. Los recubrimientos tipo P cuentan con un dopaje que permite la aparición de huecos sin electrones asociados a ellos, que les permite recibir electrones libres, sus dopantes suelen tener valencia 3.

Los metales pueden ser oxidados mediante diferentes técnicas (oxidación térmica, anodización electroquímica, reacción con plasmas). De todas ellas, la más importante es la oxidación térmica. Para que pueda producirse el proceso de oxidación es necesario poner

en contacto especies oxidantes, oxígeno o vapor de agua. A medida que se forma el óxido, las especies oxidantes tienen que atravesar el óxido previamente crecido para alcanzar el metal de la interface. Una vez en contacto, se produce la oxidación cuyo resultado es la formación de algún óxido y la desaparición del metal de la película delgada. Por lo tanto la oxidación térmica, involucra a su vez dos procesos:

- i) Difusión de oxidantes a través del óxido.
- ii) Reacción química de oxidación.

Las siguientes reacciones químicas describen el proceso de oxidación térmica del aluminio:



En el transcurso de esta reacción, cada átomo de aluminio pierde tres electrones para formar un ión Al^{3+} .



Y cada molécula de oxígeno gana cuatro electrones para formar dos iones O^{2-}



Como los electrones no se crean ni se destruyen en las reacciones químicas, la oxidación y la reducción son inseparables. El aluminio cede electrones y el oxígeno los gana. El aluminio actúa como agente reductor, se oxida (su número de oxidación pasa de 0 a +3) cediendo tres electrones, mientras que el oxígeno actúa como agente oxidante, se reduce (su número de oxidación pasa de 0 a -2) ganando dos electrones.

La forma más común de óxido de aluminio cristalino se conoce como corindón (Figura 13). Los iones de oxígeno casi forman una estructura hexagonal compacta de iones

de aluminio relleno de dos tercios de los intersticios octaédricos. Cada centro de Al^{3+} es octaédrica. En cuanto a su cristalografía, corindón adopta una red de Bravais trigonal con un grupo espacial de R-3c. La célula primitiva contiene dos unidades de la fórmula de óxido de aluminio.

La existencia de moléculas de agua en el gas oxidante en un proceso de oxidación seca produce un aumento importante en la velocidad de crecimiento. Los dopantes básicos, pueden mejorar el comportamiento de la oxidación cuando se encuentran a concentraciones elevadas. Las impurezas de los dopantes son redistribuidas a medida que se crece el óxido, permaneciendo en el aluminio o en el óxido dependiendo del coeficiente de segregación, dado por la expresión:

$$K = \frac{C_S}{C_l} \quad [14]$$

Donde K es el coeficiente de segregación, C_S es la concentración del dopante en fase sólida y C_l la concentración del dopante en fase líquida.

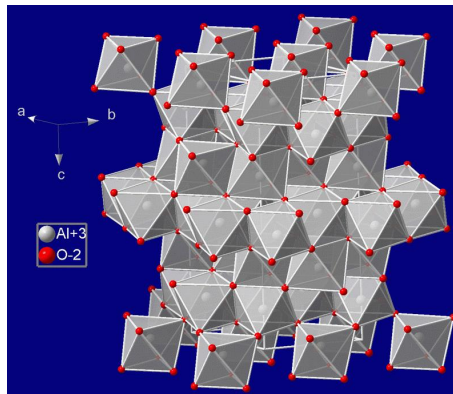


Figura 13. Estructura del Corindón

El transporte de carga está gobernado por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad [15]$$

⁷ Ver referencia 23

Donde n representa el número de portadores de carga y τ es el inverso de la temperatura del sistema y m la masa del electrón. Para los metales, la conductividad decrece mientras aumenta la temperatura. Mientras tanto, para los semiconductores, la conductividad aumenta conforme aumenta la temperatura.

Un semiconductor tiene una estructura $A_zB_y:D$, la parte no metálica B_y suele ser oxígeno, mientras que la parte A_z suele ser un metal, lo que da pie a la formación de un semiconductor con características opto eléctricas específicas, las cuales pueden ser modificadas agregando un dopante D como otro metal o un metaloide, lo que en ciertos caso da lugar a un óxido conductor transparente.

El transporte de carga en los óxidos conductores (Figura 14) se origina fundamentalmente de tres fuentes: impurezas de iones metálicos, vacancias de oxígeno e iones dopantes. Los óxidos conductores funcionan como cualquier otro cristal semiconductor; los donantes cerca de la banda de conducción (de tipo n) permiten que los electrones sean excitados térmicamente en la banda de conducción, mientras que los aceptores cerca de la banda de valencia (tipo p) permiten que los electrones puedan saltar desde la banda de valencia hasta el nivel aceptor y poblar la banda de valencia con agujeros.

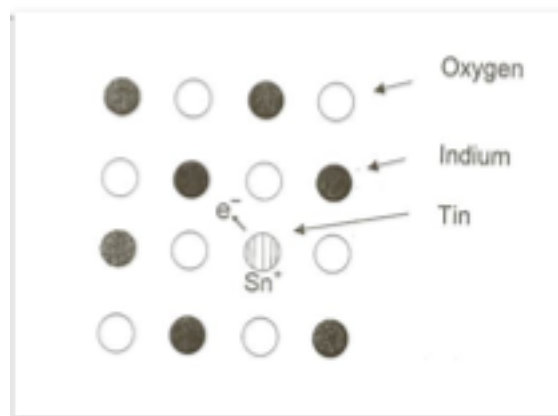


Figura 14. Ejemplo de un óxido conductor

El rendimiento de los óxidos está determinado por las impurezas que se encuentran en su estructura, los iones de impurezas cargadas y defectos puntuales crean dispersión por secciones transversales que son mucho mayores que en sus homólogos neutros. El aumento

de la dispersión disminuye el camino libre medio de los portadores de carga en el óxido, que conduce a un rendimiento pobre de dispositivos y una alta resistividad.

Los óxidos conductores deben contar con una absorbancia muy baja en el rango visible del espectro electromagnético y dependiendo de las características del óxido, una mayor o menor en el rango de ultra violeta e infrarrojo cercano.

Las propiedades ópticas de los óxidos como la transmitancia, absorbancia y reflectancia están determinadas por el índice de refracción n del óxido, el coeficiente de extinción K , el espesor del recubrimiento y su uniformidad. Al encontrarse sobre un sustrato también es muy importante el índice de refracción del sustrato. Para los sustratos más usados como el vidrio y cuarzo, el índice de refracción se encuentra entre 1.45 y 1.60, mientras que el coeficiente de extinción es menor a 10^{-7} , para el intervalo de 400 a 700 nm.

Para espesores mayores a 100 nanómetros se puede distinguir entre una transmitancia máxima y mínima para los distintos rangos del espectro.

$$T_{min} = \frac{4n^2 n_{sub}}{(1+n^2)(n^2+n_{sub}^2)}, \quad [16]$$

Donde n es el índice de refracción del óxido y n_{sub} es el índice de refracción del sustrato.

Para la mayoría de recubrimientos de óxidos conductores, se tienen registrados índices de refracción que van desde 0.8 hasta 2.8. El índice de refracción para un conductor esta dado como:

$$n = n_r + in_i. \quad [17]$$

Donde n es el índice de refracción total, n_r es la parte real de índice de refracción y in_i es la parte imaginaria del índice de refracción.

Para el oro, la parte real del índice de refracción en el intervalo visible va de 1.6 a 1.16 y para el aluminio va del 0.4 a 1.9⁸

Por su parte la absorbancia está dada como:

$$A \cong 1 - \exp \left(-\frac{\alpha}{\sigma R} \right) \quad [18]$$

Donde alfa es el coeficiente de absorción, sigma es la sección eficaz para la radiación incidente sobre una partícula y R es la resistividad del óxido.

⁸ Ver referencia 24

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Este capítulo describe el funcionamiento de los cuatro métodos de caracterización y aparatos utilizados en el desarrollo de este trabajo. La caracterización realizada fue óptica con un espectrofotómetro. De elementos a través de retrodispersión de Rutherford, morfológica por medio del microscopio de fuerza atómica y eléctrica por el método de cuatro puntas.

2.1 RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD

La retrodispersión de Rutherford es una técnica de análisis que permite conocer la estructura y composición de materiales midiendo la cantidad de iones retrodispersados de un rayo de iones con alta energía.

Podemos describir la retrodispersión de Rutherford como el choque elástico entre una partícula de alta energía del haz incidente y una partícula estacionaria situada en la muestra.

La energía E_1 del proyectil dispersado se expresa a partir de la energía inicial E_0 como:

$$E_1 = kE_0. \quad [19]$$

y k es el factor cinemático expresado como:

$$k = \frac{m_1 \cos(\theta_1) \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2(\theta_1)}}{m_1 + m_2}. \quad [20]$$

Donde la partícula 1 es el proyectil, la partícula 2 es el núcleo del blanco, y θ_1 es el ángulo de dispersión del proyectil en el marco del laboratorio de referencia (es decir, en

relación con el observador). El signo más se toma cuando la masa del proyectil es menor que la de la del blanco, de lo contrario se toma el signo menos.

Esta ecuación determina correctamente la energía del proyectil dispersado para cualquier ángulo, (en relación con el observador).

Los proyectiles de iones pesados pueden retro dispersar fácilmente iones más ligeros que, si la geometría es la adecuada, se pueden expulsar del blanco y detectarlos. Ésta es la base de la detección de retroceso elástico. A menudo se utiliza un rayo de hidrógeno que se retro dispersa fácilmente.

La cantidad por la cual la energía de los iones se disminuye después de pasar a través de una distancia dada se conoce como la potencia de frenado del material y depende de la distribución de electrones. Esta pérdida de energía varía de forma continua con respecto a la distancia recorrida. La capacidad de frenado tiene unidades de energía por unidad de longitud. En general, se da en unidades de película delgada, que es $\frac{eV \text{ atm}}{cm^2}$ ya que se mide experimentalmente en películas delgadas cuyo espesor está dado como masa por unidad de área, evitando el problema de la determinación de la densidad del material que puede variar como una función del espesor.

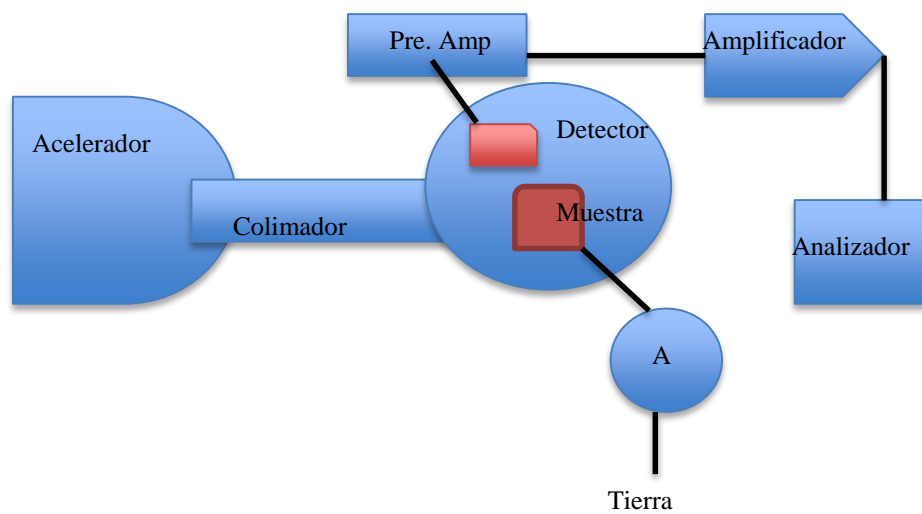


Figura 15. Esquema detector de retrodispersión de Rutherford

2.2 ESPECTROFOTÓMETRO

Un espectrofotómetro (Figura 16) es un instrumento que nos permite comparar la cantidad de radiación transmitida o absorbida por una sustancia conocida, separando la radiación en sus diversos intervalos, para facilitar su cuantificación.

Sus componentes varían de acuerdo al modelo, sin embargo se pueden identificar los siguientes componentes:

Fuente de luz. Se encarga de producir la radiación que incide en la muestra, generalmente son lámparas de tungsteno o arco de xenón y deuterio.

Monocromador. Este dispositivo permite aislar las longitudes de onda deseadas para el análisis. Está constituido por dos rendijas, una de entrada y otra de salida, colimadores y el elemento de dispersión. El colimador se ubica entre la rendija de entrada y salida. Es un lente que lleva el haz de luz que entra con una determinada longitud de onda hacia un prisma el cual separa todas las longitudes de onda de ese haz y la longitud deseada se dirige hacia otra lente que direcciona ese haz hacia la rendija de salida.

Compartimiento de la muestra.

Un cajón o cápsula cerrado, donde se coloca la muestra para que interactúe directamente con la radiación.

Detectores.

Suelen ser de dos tipos, foto detectores y termo detectores. Los foto detectores están hechos de semiconductores por unión N-P que al detectar un fotón emiten una señal eléctrica, la cual es interpretada por un conversor analógico digital. Para responder a diferentes longitudes de onda usualmente se usan 16 detectores de distintos materiales. Los termodetectores pueden ser semiconductores que reaccionan a las longitudes de ondas infrarrojas o piezoeléctricos que emiten un pulso eléctrico al sufrir dilatación en una de sus partes, la señal también es interpretada por un conversor analógico digital.

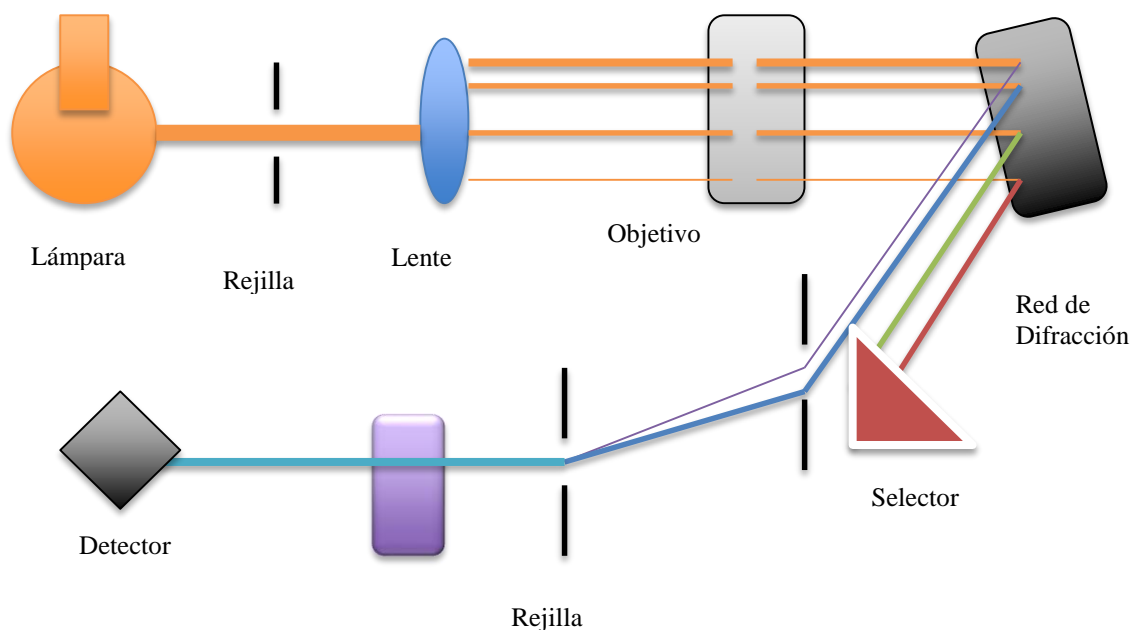


Figura 16. Esquema de un espectrofotómetro

Los espectrofotómetros utilizan la ley de Beer-Lambert para determinar la absorbancia o transmitancia de una sustancia.

La ley de Beer-Lambert nos permite conocer la relación que existe entre la transmitancia y absorbancia de la radiación incidente sobre una sustancia, a través de la siguiente relación:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A}. \quad [21]$$

Donde T es la transmitancia, A es la absorbancia. I es la intensidad de la radiación. Independiente a la radiación de salida representada por I_0

La absorbancia queda expresada como:

$$A = \log_{10} T. \quad [22]$$

Para medidas tomadas con un espectrómetro, la transmitancia queda como:

$$T = 10^{-A}. \quad [23]$$

De esta manera es posible pasar entre una y otra de las representaciones deseadas.

2.3 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

Consiste en una punta de algunas micras de largo y 100 Angstroms de diámetro montada sobre una viga, la cual le permite tener un movimiento vertical. Un sistema de posicionamiento que consta de un detector vertical, uno de rastreo que mueve la punta sobre la muestra, uno de deflexión para saber la curvatura que sufre la punta.

La operación del microscopio de Fuerza Atómica es la siguiente:

El microscopio de fuerza atómica (Figura 17) realiza un barrido sobre la superficie por medio de la punta, esto produce que la viga se flexione verticalmente o hacia los lados, según la morfología de la muestra. Se incide un láser sobre la punta y es reflejado hacia un fotodetector, este último genera un voltaje al incidir el láser, que es conducido por el sistema de retroalimentación para poner el detector en su voltaje original.

El microscopio opera de más de 100 maneras, Siendo dos las principales. En la primera la punta hace un suave contacto con la superficie de $10^{-8}N$. En la segunda, la punta vibra cerca de la superficie a 400 Hz barriendo toda la superficie y creando el perfil sin desgastar la muestra.

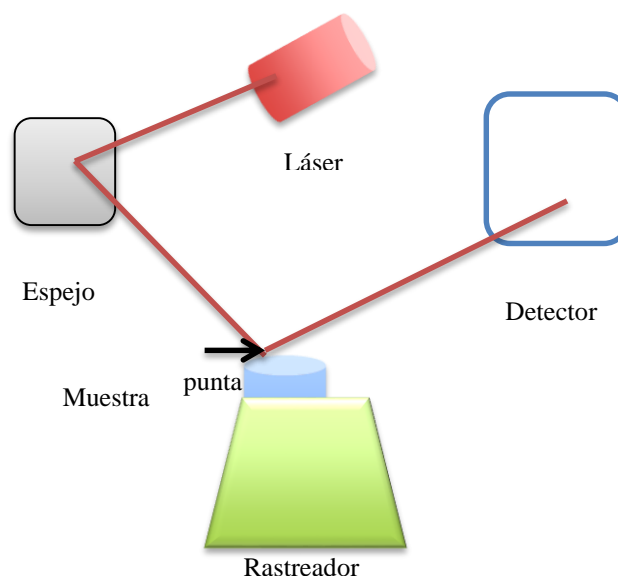


Figura 17. Esquema del Microscopio de Fuerza Atómica

2.4 MÉTODO DE CUATRO PUNTAS.

Conocer la resistividad eléctrica de los materiales es un punto importante para implementarlos en sistemas eléctricos y electrónicos, sobre todo para el caso de los óxidos conductores. La resistividad no es una medida uniforme ya que depende de las características del dopante y la forma en que dopa el recubrimiento. En términos generales, la resistividad depende de los huecos y portadores de carga así como de su movilidad al interactuar, de la siguiente forma:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)}. \quad [21]$$

Donde ρ es la resistividad eléctrica, q es la carga, n es el número de portadores, p es el número de huecos y μ es la movilidad, respectivamente.

Es muy complicado poder conocer los valores anteriores, por lo cual se buscan métodos alternativos, como el método de dos puntas que se usa para medir resistividad de unas cuantas decenas de ohmios hasta unos pocos megaohmios, este sistema se encuentra representado por la siguiente figura:

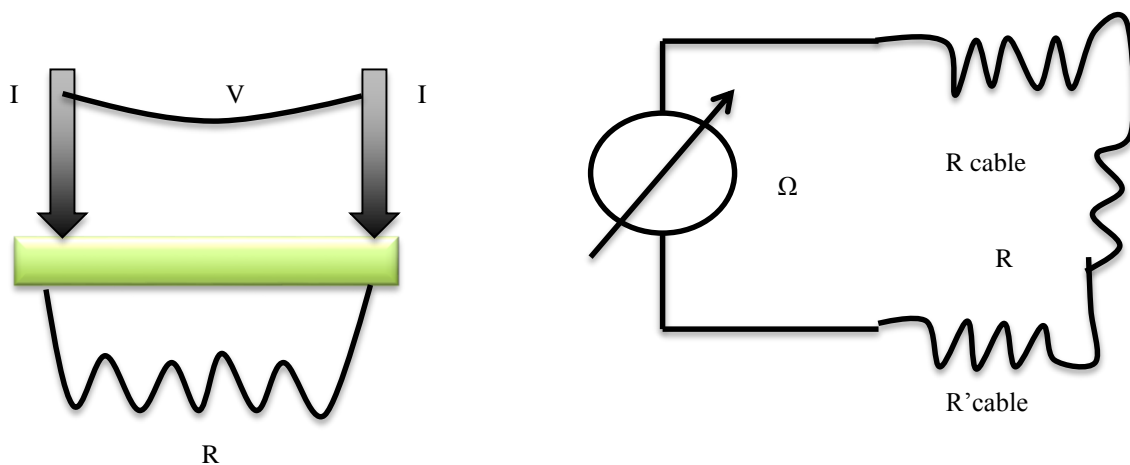


Figura 18. Esquema del método de dos puntas

La resistencia de interés es R , pero lo que mide el óhmetro es la suma de: $R + R'_{\text{cable}} + R_{\text{cable}}$. El valor medido será muy cercano a R sólo si $R \gg R'_{\text{cable}} + R_{\text{cable}}$.

Para resistencias de pequeña con magnitud, $R < 10 \Omega$. La condición anterior es muy difícil de satisfacer.

Para solucionar estos dilemas se utilizan 4 puntas, dos que llevan corriente y dos que llevan voltaje, colocadas de forma colineal, donde las resistencias parasitarias de cada punta son ínfimas comparadas a la resistencia R que desea medirse.

El circuito que se utiliza en este método es el siguiente:

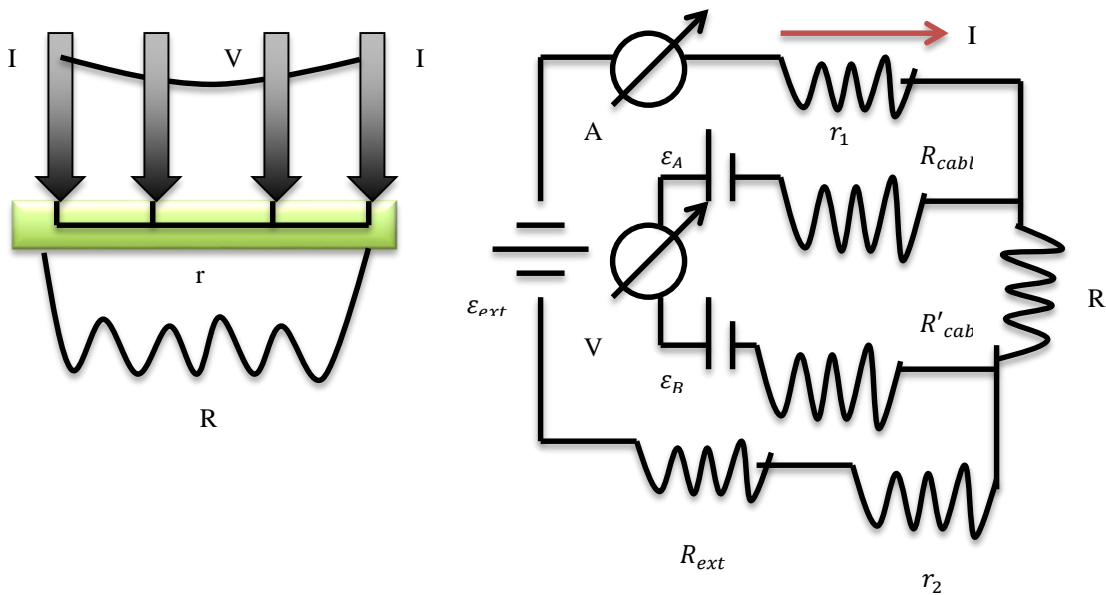


Figura 19. Esquema del método de cuatro puntas

Resolviendo el circuito podemos anular el efecto de los potenciales de contacto:

$$R = \frac{V^+ + V^-}{I^+ + I^-}. \quad [22]$$

El método de las cuatro puntas nos permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los cables y potenciales de contacto, como así también evaluar la magnitud de dichos potenciales.

La resistividad y la conductividad están relacionadas como inversas:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad [23]$$

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe más detalladamente la operación del equipo dentro del laboratorio y la composición del mismo. También se aborda el proceso de fabricación de las muestras de cuarzo recubiertas de óxido de aluminio y dopadas con oro, desde la limpieza del sustrato hasta las piezas finales.

Dentro del laboratorio de alto vacío del Instituto de Física de la UNAM, existe un sistema de alto vacío con la siguiente configuración (Figura 20):

Una línea de bajo Vacío que consta de una bomba mecánica cuya presión base es de $1 \times 10^{-3} \text{ torr}$, controlada por una válvula que permite la comunicación con la cámara de vacío, la presión es controlada por medio de un detector de ionización colocado en un costado de la cámara, el sistema introduce presión atmosférica por medio de una válvula en la parte trasera de la cámara.

La cámara inicialmente a presión atmosférica y aislada de sus dos líneas de vacío por medio de las válvulas, es llevada primero de la presión atmosférica a $1 \times 10^{-3} \text{ torr}$ abriendo la válvula que aísla la línea de bajo vacío, manteniendo cerrada la válvula de la línea de alto vacío y la que permite introducir atmósfera a la cámara; este proceso toma un tiempo variable dado que depende en su mayoría de la cantidad de humedad y otros contaminantes que se encuentren dentro de la cámara.

Por otro lado se tiene una línea de alto vacío independiente a la línea de bajo vacío, pero, conectada a la misma cámara. Esta línea cuenta con una bomba mecánica igual a la presente en la línea de bajo vacío y una bomba turbo molecular con presión base de $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$. La bomba mecánica sirve como bomba de descarga para mantener en $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ a la bomba turbo molecular, la cual es su presión de funcionamiento, este proceso se controla mediante la válvula de descarga.

La bomba turbo molecular es la responsable de alcanzar el alto vacío (Figura 28), empieza su funcionamiento a partir de $9 \times 10^{-4} \text{ torr}$ y alcanza hasta $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$, condiciones en las cuales ya es posible introducir el gas de trabajo para crecer el recubrimiento, es importante mencionar que nunca se debe exponerla a presión atmosférica, para mantener sus condiciones de baja presión cuenta con una válvula que aísla completamente la línea de la cámara de vacío.

Para el correcto funcionamiento de la línea de alto vacío es importante llegar a la presión base de la línea de bajo vacío, aislar la y abrir la línea de alto vacío, la bomba de descarga siempre debe estar funcionando a la par de la bomba turbo molecular.

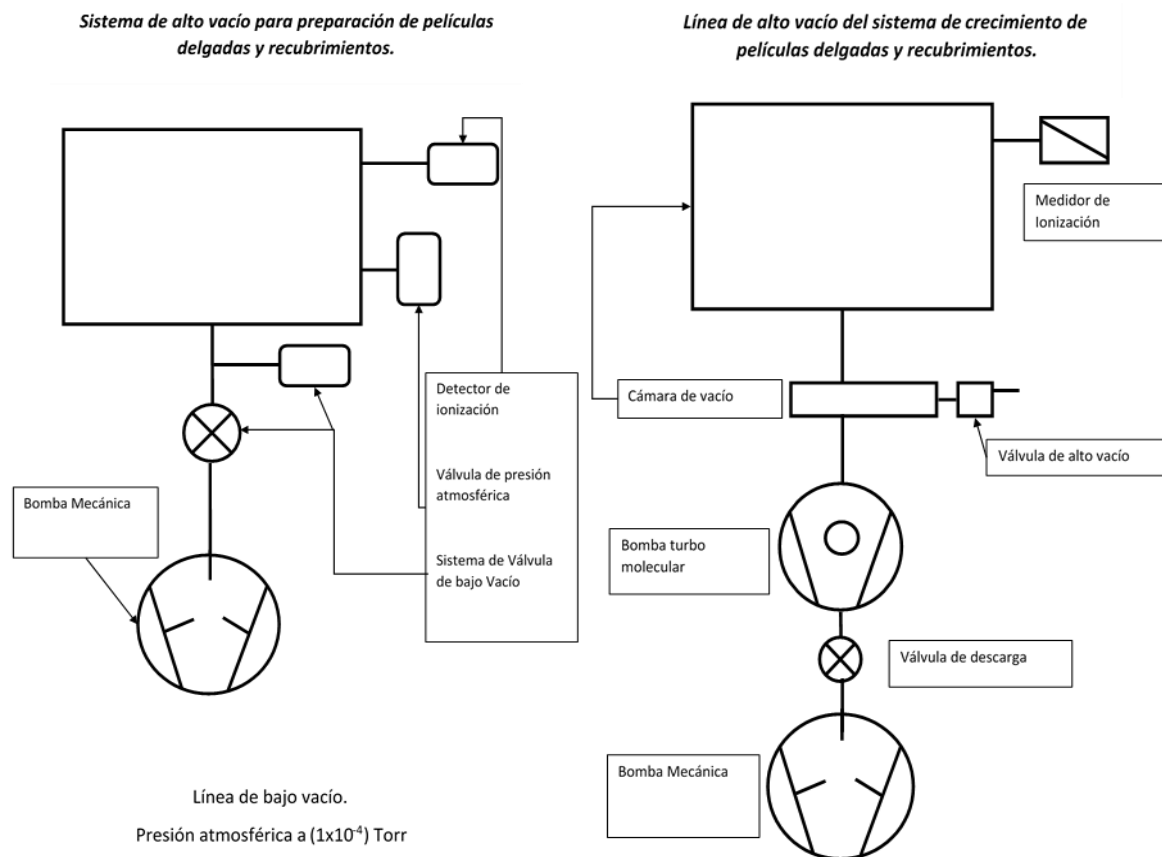


Figura 20. Esquema del sistema de vacío del laboratorio

Para el depósito de los recubrimientos el equipo cuenta con un sistema de introducción de gas Argón (Figura 21) y 3 magnetrones dentro de la cámara. Dos

magnetrones son de tres pulgadas de diámetro y un magnetron de una pulgada, los tres pueden ser alimentados por corriente directa o radio frecuencia. El depósito de aluminio se realiza con una fuente de corriente directa de tres kilowatts y para el oro se usa una fuente de 1.5 kilowatts. La diferencia en la potencia usada se debe al tamaño del blanco utilizado en cada caso.

Los magnetrones y la bomba turbo molecular se enfrían con un sistema de recirculación de agua, también se cuenta con dos ventiladores de alta velocidad para enfriar la bomba turbo molecular.

Sistema de Introducción del gas de trabajo Argón

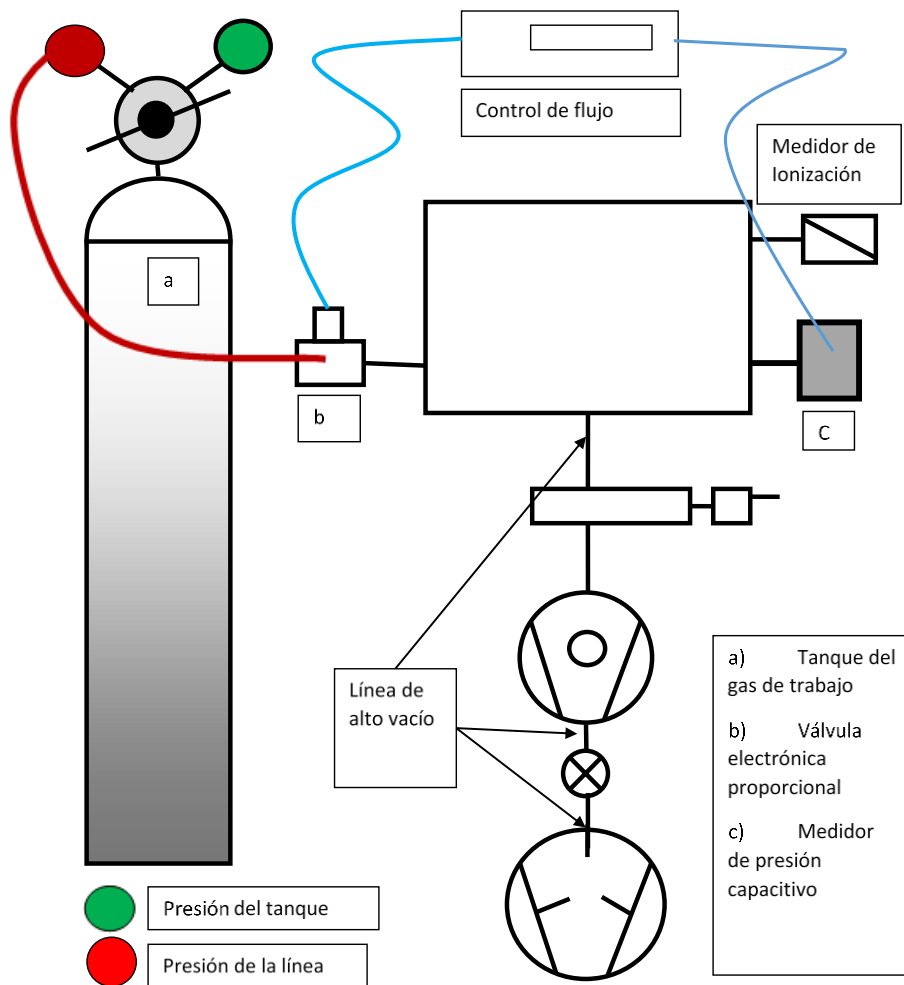


Figura 21. Sistema de introducción de gas Argón

El tanque de Argón se encuentra a una alta presión de 8000 psi, cuenta con una válvula reductora que tiene una presión de salida de 20 psi, la cual es enviada a la válvula que controla la entrada de gas a la cámara.

La válvula es controlada por un medidor de presión absoluta (Figura 22), el cual está construido en dos secciones, una que se encuentra a 10^{-8} torr y otra a la presión de la cámara, ambas secciones se encuentran separadas por una membrana muy sensible a los cambios de presión. La membrana funciona de la misma forma que un piezoeléctrico, al registrar un esfuerzo mecánico que produce un pulso eléctrico y es interpretado en el monitor del controlador.

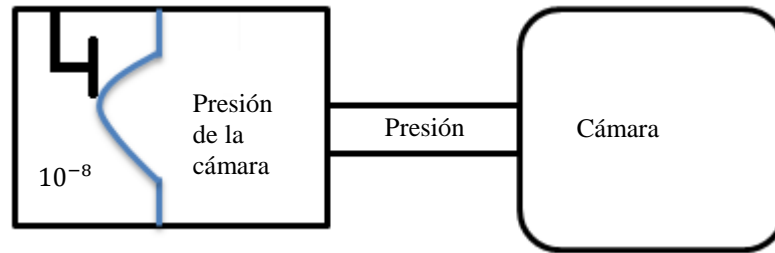


Figura 22. Esquema de funcionamiento del detector de presión absoluta

Como sustrato se eligieron piezas cuadradas de cuarzo, de una pulgada. Se colocó una mascarilla de cinta mágica de cinco milímetros por lado obteniendo una superficie 4 centímetros por lado, para depositar los recubrimientos.

Se realizaron pruebas con otros tipos de sustratos como vidrio Corning de un milímetro, y otro tipo de recubrimientos como plata o titanio, sin embargo se decidió por el aluminio por ser barato y fácil de oxidar y el oro por ser un metal noble además de tener buenas propiedades de conducción eléctrica. El vidrio fue sustituido por el cuarzo dado que hornear mostraba deformaciones y fisuras al enfriarse.



Figura 23. Sistema de vacío

La limpieza de los sustratos consistió en un prelavado con agua corriente y agua destilada, remoción de grasa con alcohol isopropílico. Se aplicó un tratamiento de ultrasonido con acetona durante 5 minutos, para cada pieza y se repitió la limpieza con alcohol; por último se removieron los restos de papel con aire comprimido. Este proceso de limpieza cumple con los tres aspectos necesarios para que el recubrimiento se adhiera al sustrato que son: estar libre de grasa, libre de humedad y libre de residuos. El alcohol isopropílico retira la humedad del sustrato, la acetona ayuda a remover la grasa, mientras que el secado y limpieza con agua retiran los residuos de la superficie.

Para el proceso de depósito se colocan las muestras a 5 cm de distancia del magnetrón de 3 pulgadas con el blanco de aluminio, montadas sobre un soporte metálico con ayuda de cinta doble cara (Figura 26). A continuación se hace vacío hasta llegar a $9 \times 10^{-6} \text{ torr}$ de presión. Esta distancia está en relación al camino libre medio existente en la cámara el cual es de 50 mm para 10^{-6} torr

El magnetrón para el depósito de aluminio se encuentra conectado a una fuente DC, a 100 watts de potencia y controlada por voltaje hasta 345 volts, el tiempo de exposición fue de 30 segundos (Figura25).

Una vez terminado el proceso de depósito de aluminio, se cierran la línea de alto vacío y se introduce atmósfera a la cámara para poder abrirla. Después de retirar la muestra y quitar la mascarilla de cinta, se coloca en el espectrofotómetro para medir sus características ópticas. Posteriormente se coloca la muestra en un horno a 660 grados centígrados y se deja hornear por 45 minutos.

Trascurrido ese tiempo y con atmósfera dentro del horno, el recubrimiento de aluminio ya se ha oxidado (Figura 27) y transparentado, se deja enfriar y se miden sus características ópticas de nuevo.

Posteriormente se coloca de nuevo la mascarilla de cinta y se coloca en la cámara, a 5 cm del magnetrón de una pulgada, donde se encuentra el blanco de oro. El magnetrón de una pulgada esta alimentado por una fuente de DC a 100 watts de potencia y controlada por voltaje. El proceso de hacer vacío es el mismo para todos los casos. El tiempo de exposición fue de 7 segundos, a fin de crear nano cúmulos de oro que permitan mantener una alta transparencia de la película. Una vez fuera de la cámara se miden las propiedades ópticas de la pieza.



Figura 24. Espectrofotómetro

Se fabricaron varias muestras con el proceso descrito anteriormente, variando entre 7 y 10 segundos el tiempo de exposición al oro.



Figura 25. Proceso en ejecución

Otras muestras fueron fabricadas poniendo los recubrimientos de aluminio y oro seguidos y horneando posteriormente, esperando que el oro se difunda en el óxido de aluminio. El proceso de horneado para la difusión del oro consiste en dos etapas, una de 40 minutos a 80 °C y una de 20 minutos a 200 °C, se deja enfriar al ambiente.

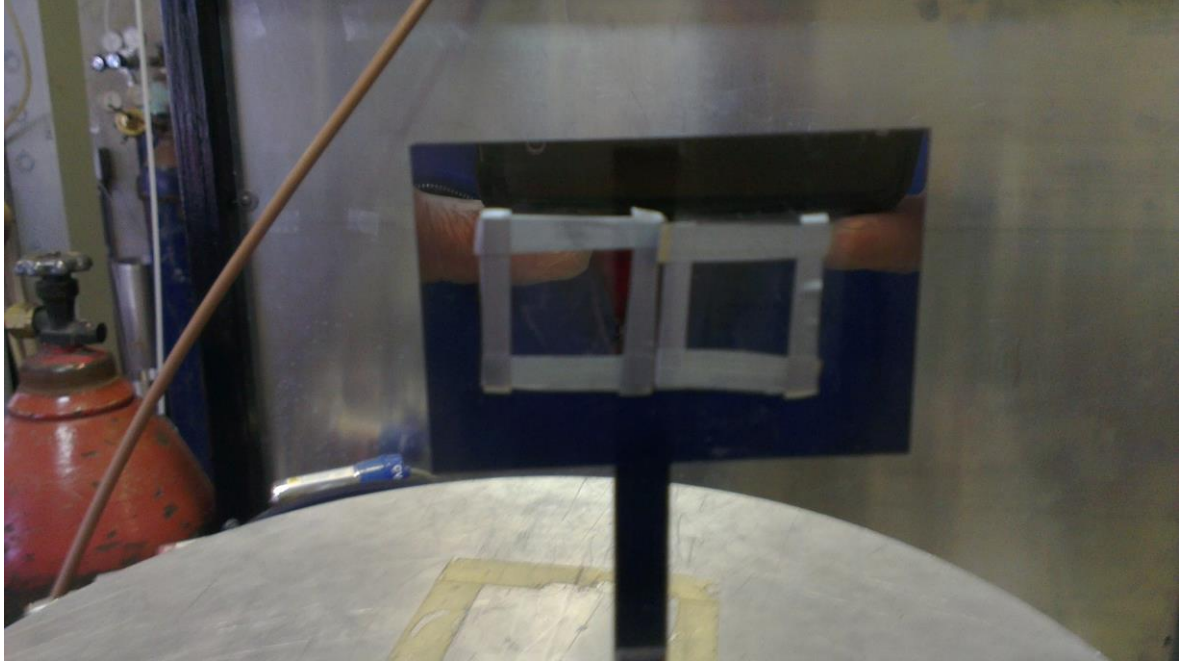


Figura 26. Cuarzo recubierto de aluminio

Por último fueron preparadas muestras bajo el proceso descrito anteriormente, con tiempos de exposición al oro de 2 y 3 segundos y el proceso de horneado en dos etapas.

Una vez terminadas las muestras se realizó la caracterización óptica de las mismas.

Las muestras se colocan dentro del compartimiento del espectrofotómetro (Figura 24), este último se encuentra en el rango de 400 a 700 nanómetros y con él se obtiene la curva de absorbancia y transmitancia de las muestras.

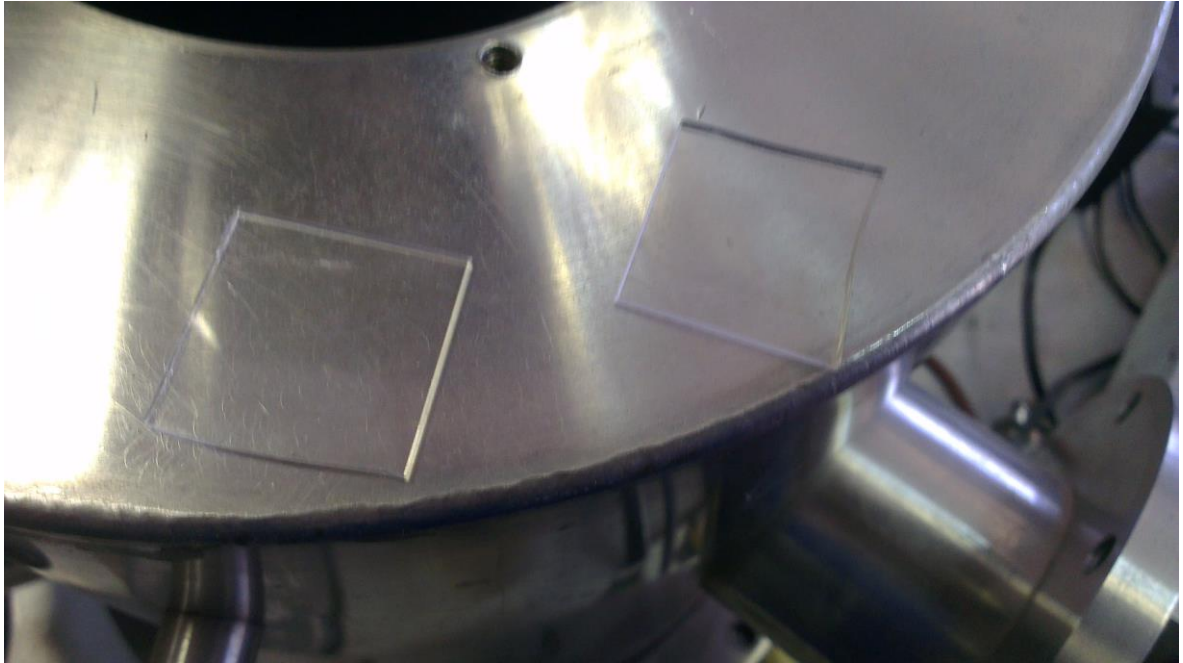


Figura 27. Cuarzo con óxido de aluminio

La caracterización eléctrica se realizó en el Laboratorio de Películas Delgadas y recubrimientos del Instituto de Física, UNAM. Con el método de cuatro puntas utilizando el equipo JANDEL, modelo RM3-AR (Figura 28).

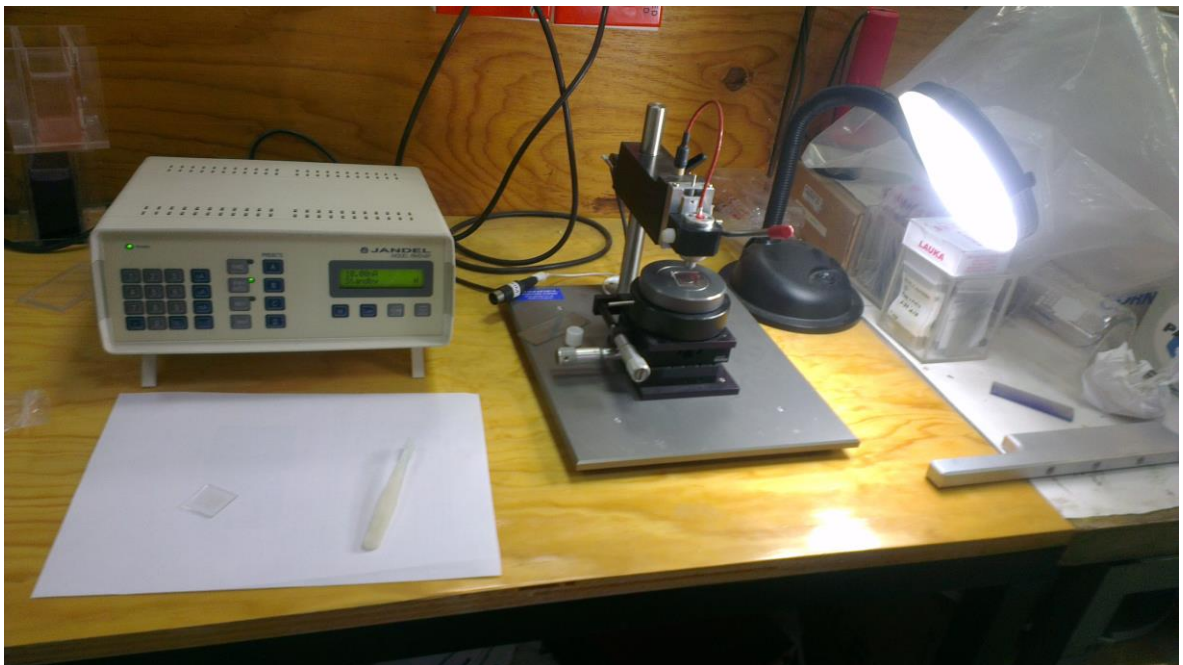


Figura 28. Caracterización por cuatro puntas

Para poder identificar cada uno de los componentes presentes y verificar si hay difusión de los materiales unos con otros, se preparó una película en un sustrato de cobre y otro de deajo pulido sin recubrir, para poder comparar entre las muestras. El método usado fue la retrodispersión de Rutherford con un haz de helio 4 de energía 2.1 MeV y un ángulo de retrodispersión de 150 grados. Este proceso se realizó en el acelerador Van Graff del Instituto de Física de la UNAM (Figura 29). El modelaje de los resultados se realiza con el software SIMRA.



Figura 29. Acelerador Van Graff.

Las muestras de cuarzo fueron enviadas al laboratorio de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Para la determinación de su espesor y morfología utilizando el microscopio de fuerza atómica disponible en el laboratorio.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados posteriores a la caracterización y su análisis correspondiente.

4.1 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

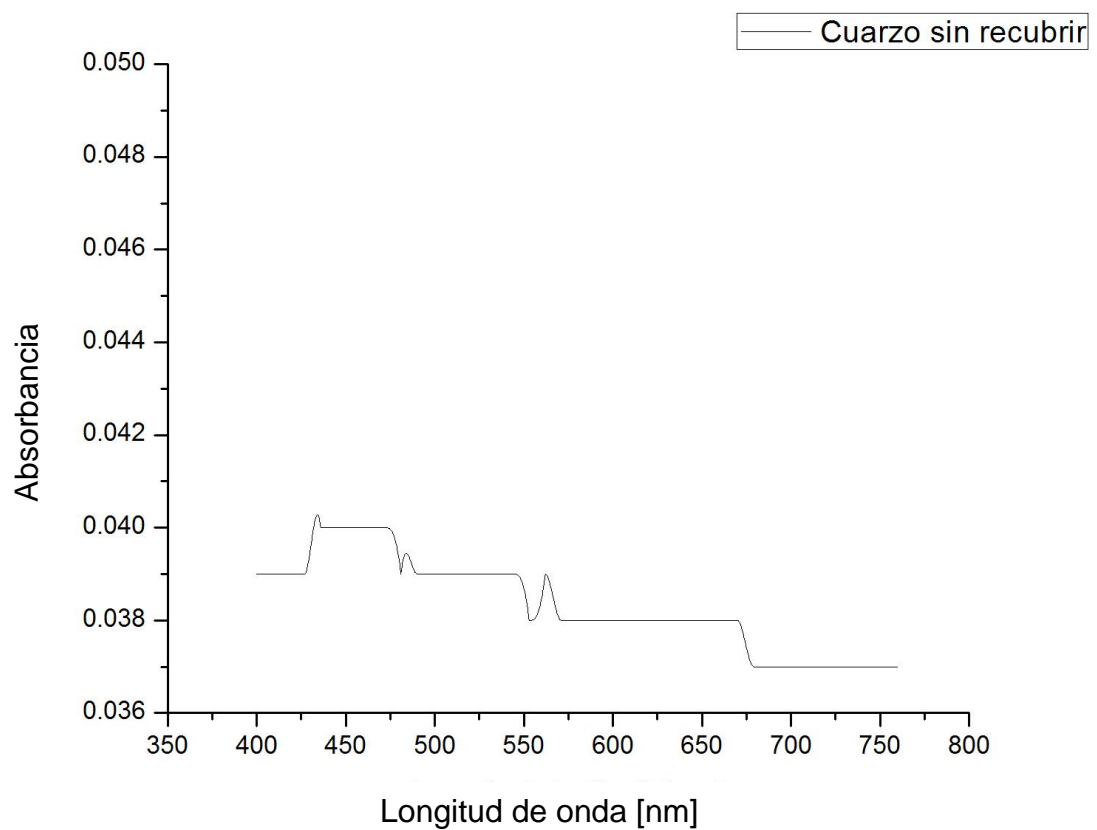


Figura 30. Absorbancia de la muestra de cuarzo sin recubrir

Las medidas de absorbanza para la muestra de cuarzo sin recubrir, la película de aluminio y posterior óxido de aluminio tienen como objetivo mostrar que existe un cambio verdadero en la muestra, es decir que ocurre la oxidación. La primera gráfica de la figura 30 muestra el espectro de absorbanza en el visible de la muestra de cuarzo, donde su

máximo de absorbancia corresponde a 0.040 y el mínimo a 0.037, lo que nos da una transmitancia total del $92\pm 2\%$ al visible. La diferencia entre el máximo y el mínimo de la gráfica es de 0.003, por lo cual podemos decir que lo obtenido es prácticamente una línea constante, siendo muy claro que el material prácticamente no absorbe energía y esta última se trasmite íntegramente a través de él.

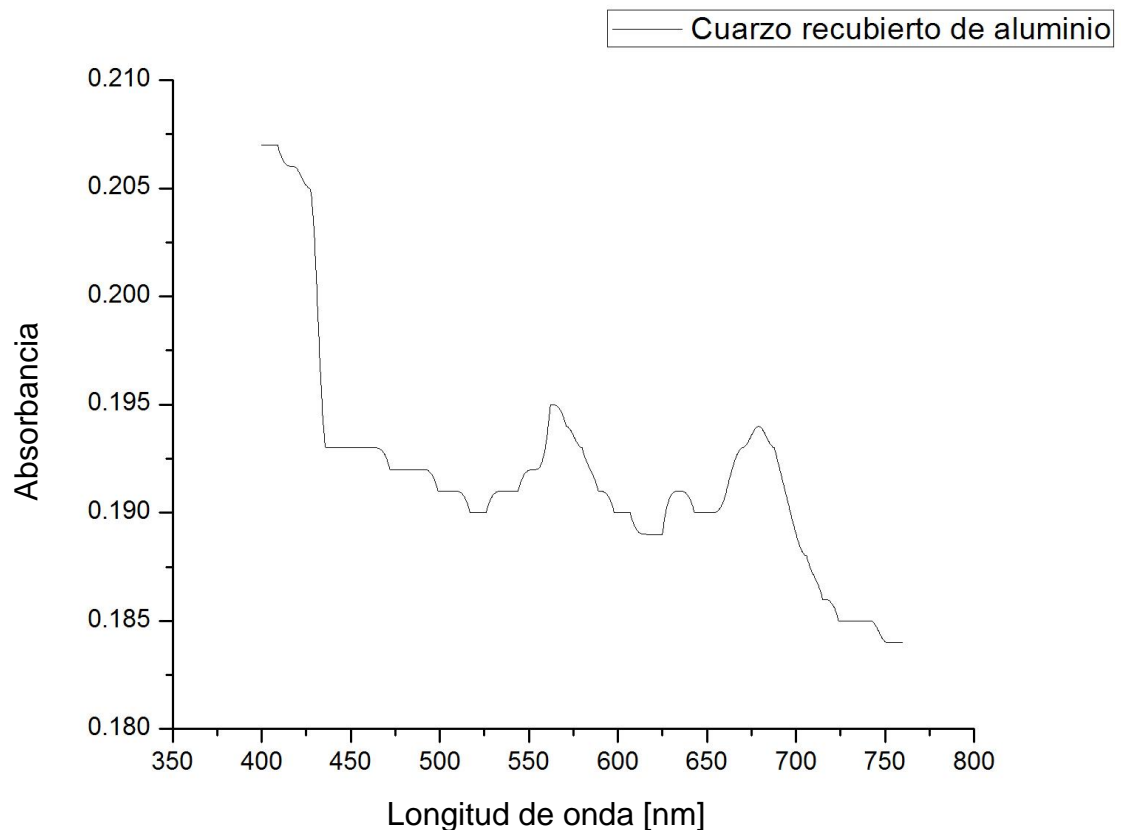


Figura 31. Absorbancia del sustrato de cuarzo recubierto con aluminio

En la figura 31 ya con el recubrimiento de aluminio, la absorbancia cambia hasta 0.205 con un $61\pm 2\%$ de transmitancia del visible. Es decir la capa de aluminio es visible, como se muestra en la figura 34, absorbe mayor cantidad de energía y su transmitancia disminuye considerablemente.

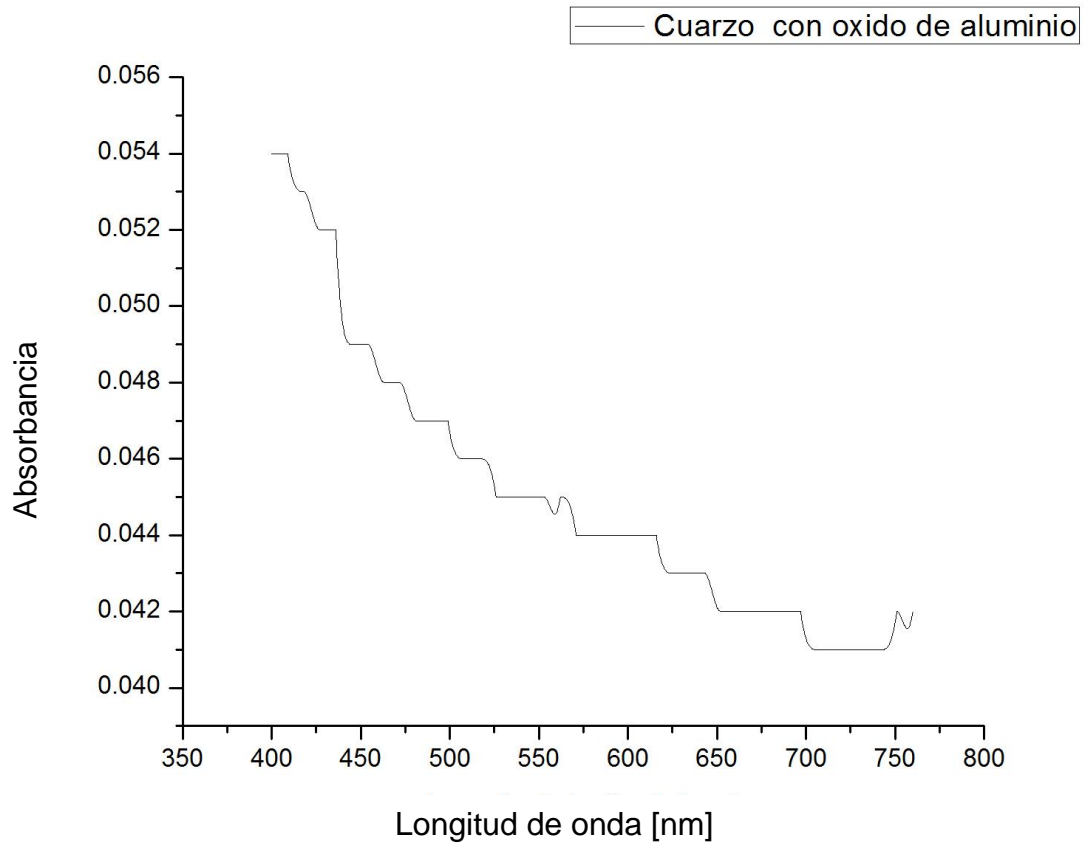


Figura 32. Absorbancia de la capa de óxido de aluminio

En la figura 32 se muestra la gráfica de absorción correspondiente a la capa de óxido de aluminio. Se confirma la existencia de óxido de aluminio por la diferencia en la curva de absorción entre ambas gráficas y posteriormente en la simulación hecha con SIMRA se corrobora.

La gráfica muestra como el óxido de aluminio se vuelve transparente, la absorción disminuyó hasta 0.054 con un máximo de transmitancia del $88\pm 2\%$ y un promedio del $83\pm 2\%$, valores muy cercanos al inicial sin capa de aluminio, sin embargo un poco mayores. Estos niveles de transmitancia los podemos comparar con los del vidrio claro comercial que van desde un 89 hasta un 92%, valores a los que es muy cercano tomando en cuenta que se tiene una capa de óxido sobre el sustrato de cuarzo.

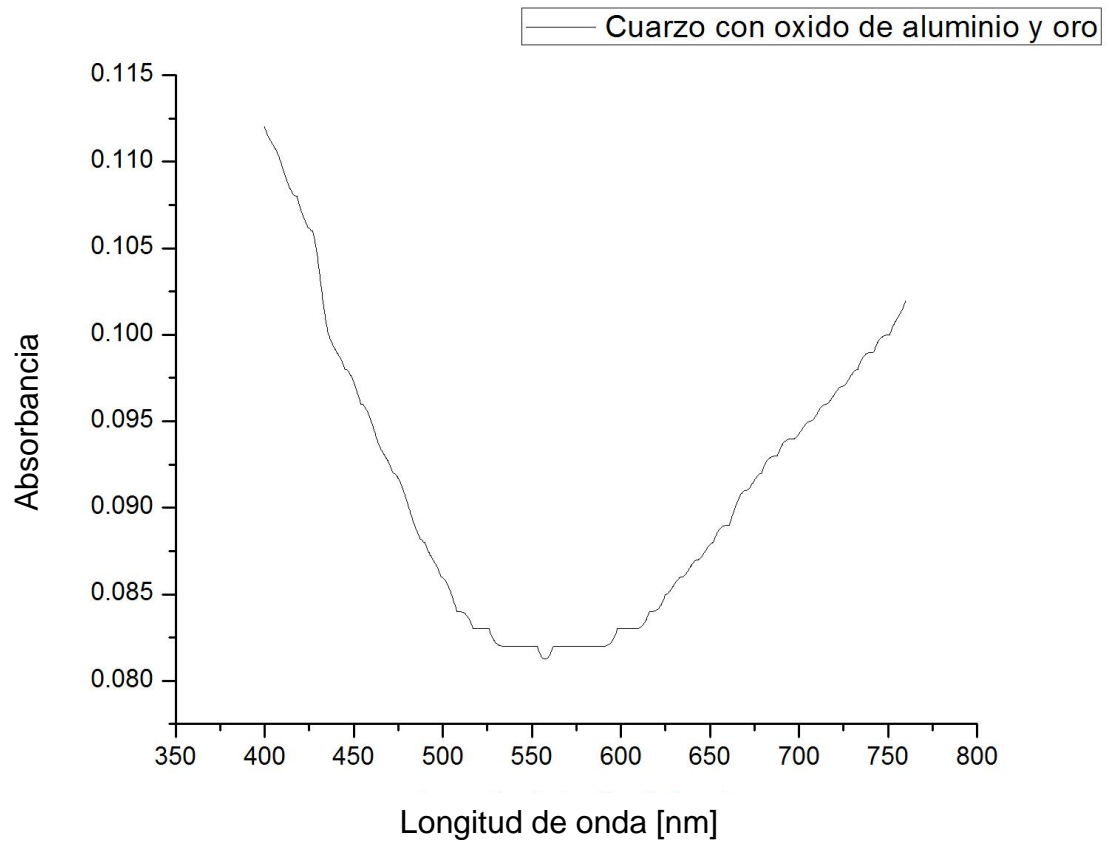


Figura 33. Absorbancia del sustrato de cuarzo recubierto con oro y óxido de aluminio

La gráfica que corresponde a la absorbancia del recubrimiento de óxido de aluminio y oro tiene un máximo en 0.115, un mínimo en 0.080 y un máximo relativo en 0.1, lo que nos da una transmitancia promedio de $78.6 \pm 2\%$, un valor excelente considerando que las gafas de protección polarizadas utilizadas en la industria o laboratorio cuentan con una transmitancia de 50% y las pantallas táctiles de dispositivos tienen entre un 79 y 88% de transmitancia. Con lo anterior podemos confirmar la fabricación de un óxido transparente, en secciones posteriores observamos que también es conductor.

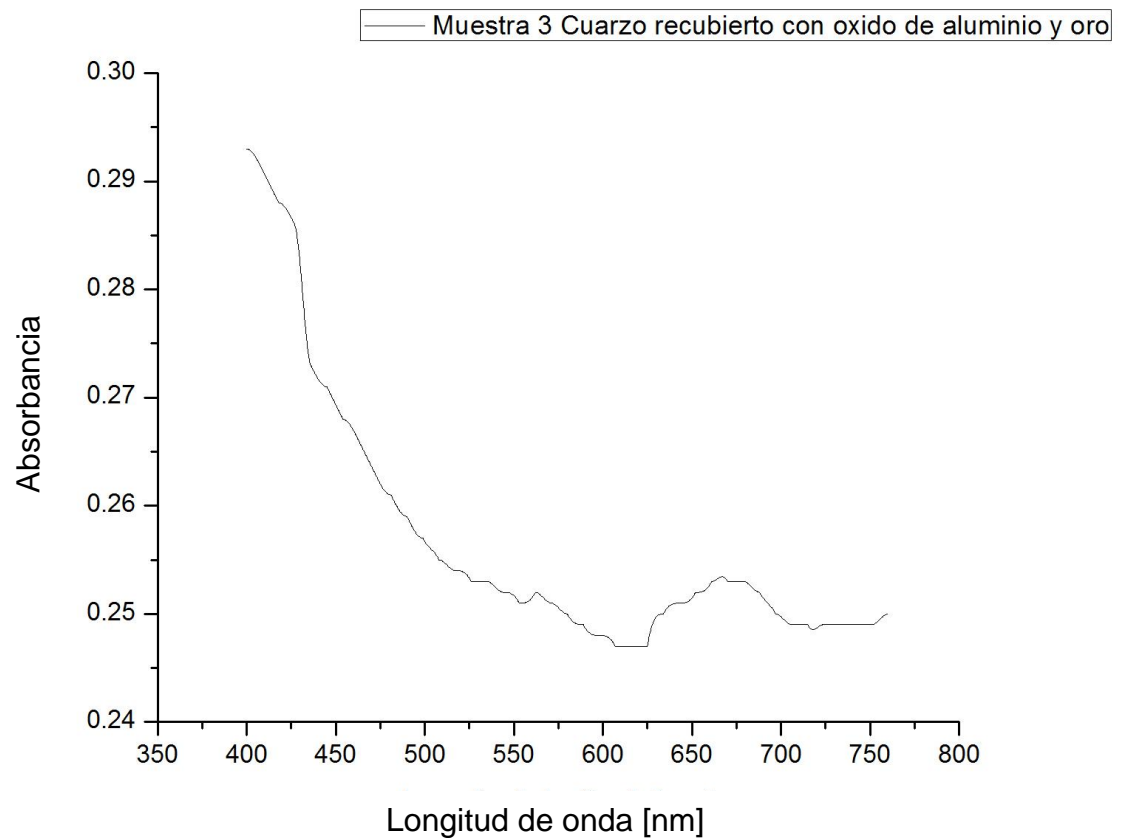


Figura 34. Absorbancia del sustrato de cuarzo recubierto con oro y óxido de aluminio

La muestra 3 en su gráfica de absorbanza tiene un máximo en 0.29 un mínimo en 0.25 y un máximo relativo en 0.26 lo que nos da una transmitancia promedio de $54 \pm 2\%$, esta muestra resulta más opaca, con una capa más gruesa de oro, sin embargo el efecto óptico sobre la absorbanza de este último recubrimiento es más notorio en la muestra 2 cuyo espesor es menor. Para esta muestra se aplicaron l mismo tiempo el recubrimiento oro y posteriormente el de aluminio, después se horneó para oxidar el aluminio y difundir una capa en otra.

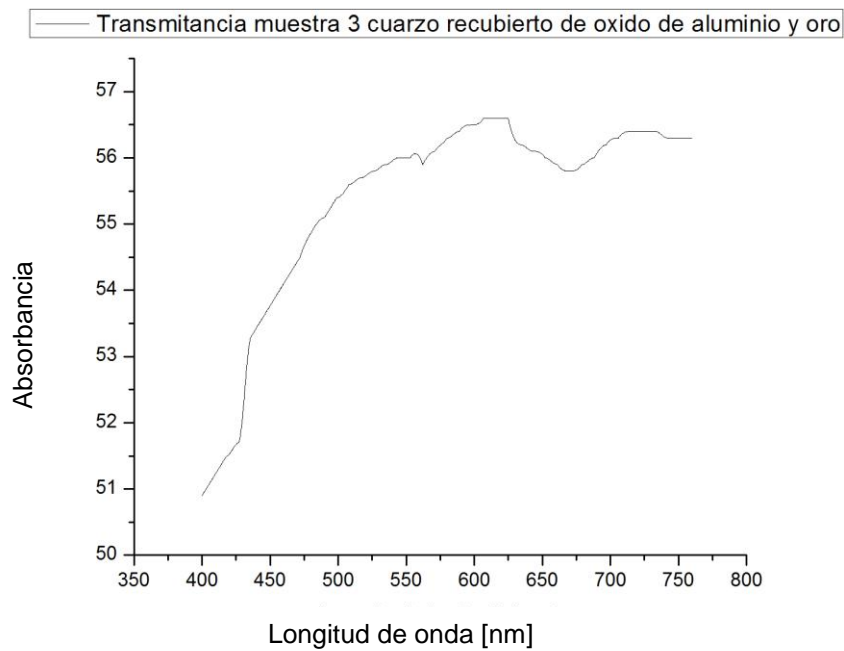


Figura 35. Transmitancia del sustrato de cuarzo recubierto con oro y óxido de aluminio

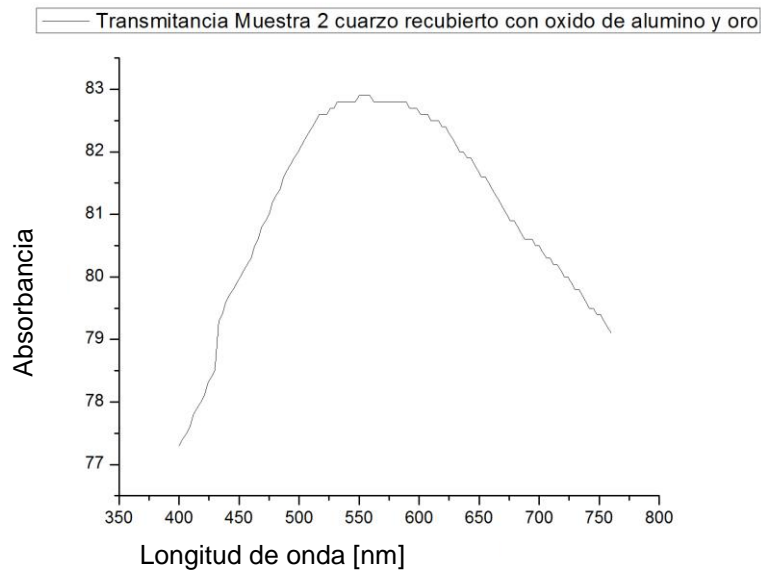


Figura 36. Transmitancia del sustrato de cuarzo recubierto con oro y óxido de aluminio

Las gráficas de transmitancia para las muestras 2 y 3 obtenidas directamente del espectrofotómetro muestran resultados muy similares, una transmitancia máxima de 83% para la muestra dos y 54% para la muestra lo cual confirma la fiabilidad de los resultados obtenidos, permitiendo asegurar que se fabricó un óxido transparente por bicapa.

4.2 ANÁLISIS POR RBS

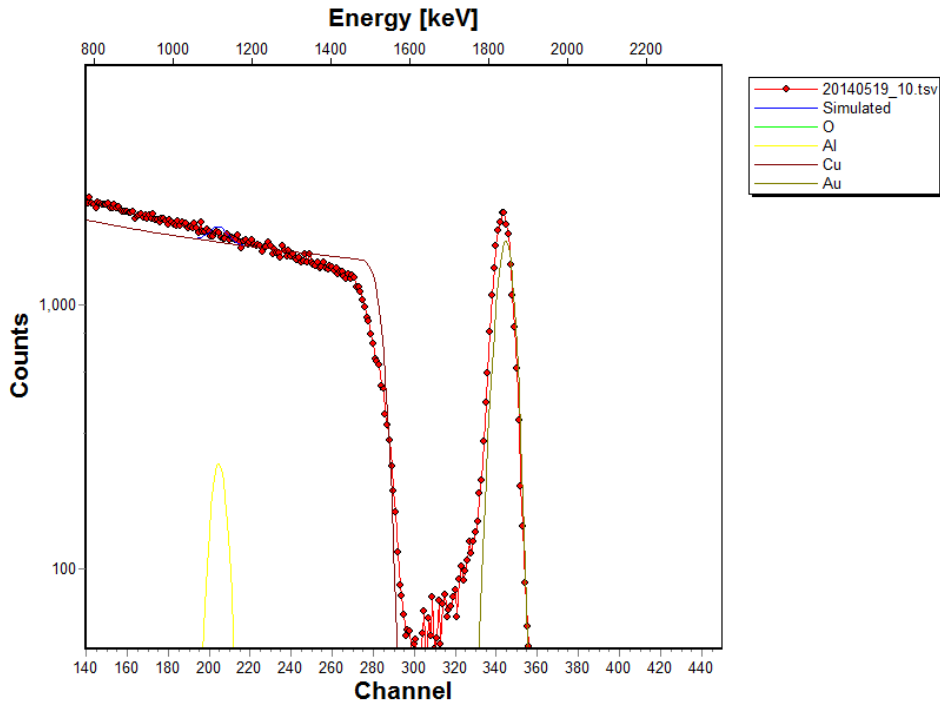


Figura 37. Simulación materiales presentes

Para poder identificar los materiales presentes en el proceso no es posible utilizar las muestras directamente debido a que el oxígeno del cuarzo y el presente en el óxido de aluminio se traslaparían, por lo cual fueron fabricados otros dos recubrimientos sobre un par de sustratos de cobre pulido.

El análisis y simulación de las cuentas obtenidas se realizó por medio del software SIMRA, en el cual se introducen los datos obtenidos por los detectores, sobre ellos se simulan varias capas de material y sus porcentajes. El primer paso es colocar los parámetros experimentales, se usaron núcleos de helio 4 con una energía de 2.1 electronvolts. Se coloca como sustrato una capa infinita de cobre, después se agregan como capas cada uno de los componentes en orden, porcentaje de aluminio oxígeno, y oro. También pueden agregarse contaminantes que se tenga conocimiento están en el ambiente.

La simulación muestra entre el canal 200 y el 340 una zona de difusión de oro en óxido de aluminio, con lo cual se confirma que la última etapa de horneado tiene un efecto en el recubrimiento. Desde el canal 340 hasta el 360 se encuentra un pico perteneciente a la capa de oro, aproximadamente de 200 capas atómicas. A partir del canal 200 a 220 se encuentra un pequeño pico de aluminio que se encuentra un poco encubierto por la gruesa capa de cobre. El espesor simulado del recubrimiento se encuentra en 320 capas atómicas.

De este modo podemos confirmar la existencia de óxido de aluminio y asegurar que el proceso de oxidación es correcto, por otro lado la existencia de oro difundido en el óxido muestra que el proceso de dopado en su totalidad es posible y produce resultados óptimos a los esperados.

El pico aislado de aluminio muestra que además de óxido existe una pequeña parte de aluminio no oxidado, lo que sugiere su existencia en las muestras reales contribuyendo a la conducción eléctrica además del oro.

4.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Muestra	Corriente base(mA)	Resistividad(Ω/\square)	Voltaje(mV)
Q_2	1mA	73.39	16.19
Q_3	1mA	10.83	2.18

Tabla 2. Resultados de la caracterización eléctrica

Aplicando una corriente base de un miliamperio en las puntas, la resistividad superficial obtenida para la muestra dos es de $73.39 \Omega/\square$ que representa un valor de $7.339 \times 10^5 \frac{\Omega mm^2}{m}$ con una conductividad de $1.3626 \times 10^{-6} \frac{Sm}{mm^2}$. El valor de su constante dieléctrica es de 4.5.

La muestra 3 tiene una resistividad de $10.83 \Omega/\square$ que equivale a de $1.083 \times 10^5 \frac{\Omega mm^2}{m}$ y cuya conductividad es de $9.2336 \times 10^{-6} \frac{Sm}{mm^2}$. El valor de su constante dieléctrica es de 5.4.

Es posible apreciar que el valor de la constante dieléctrica y resistividad se encuentra en el intervalo típico de los semiconductores [21], con lo que ayudados de los resultados de la simulación en SIMRA es posible asegurar que se consiguió fabricar un semiconductor, con propiedades cercanas a algunas cerámicas semiconductoras o al dióxido de silicio fundido.

4.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

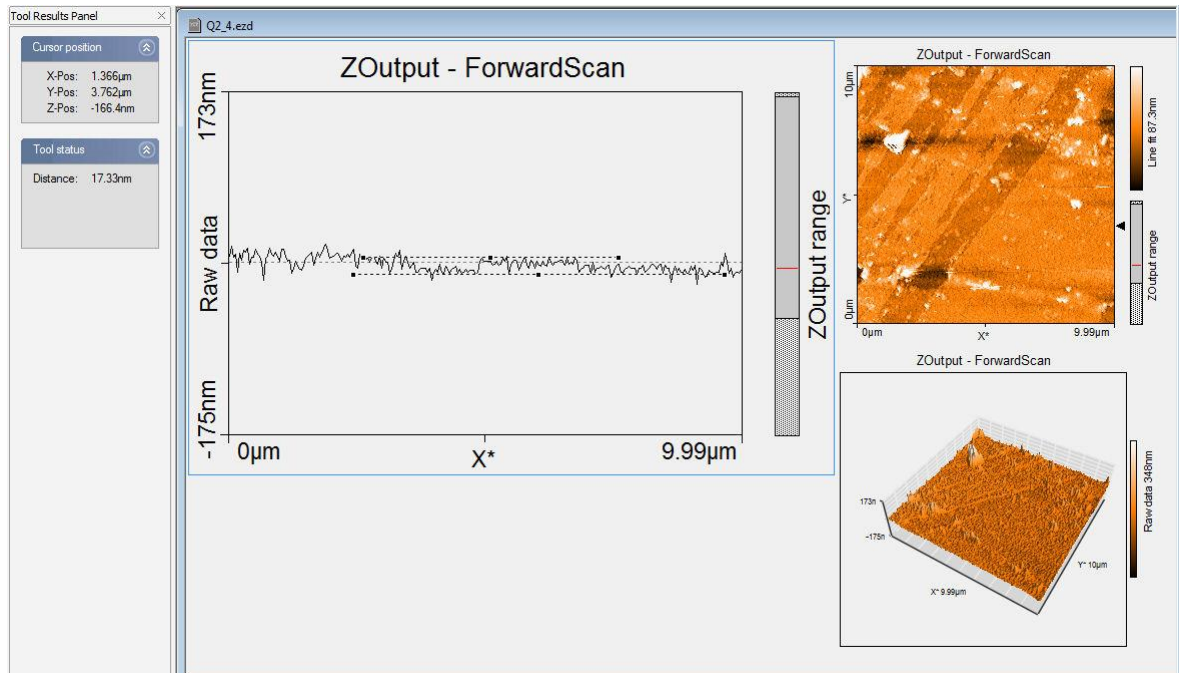


Figura 38 Morfología de la muestra 2

En la figura 46 muestra los resultados para el recubrimiento Q2.

Se observan granos medianos distribuidos uniformemente en toda la superficie. El espesor promedio de la película es de 362nm. Las películas aumentan su rugosidad, lo que puede estar asociado a un cambio en el mecanismo de transporte de los átomos erosionados. Existe la teoría que las irregularidades parecidas a surcos o caminos que se encuentran en la superficie de los recubrimientos son consecuencia de una muy alta tensión en la superficie de los mismos, ocasionado por una gran cantidad de material depositado en la superficie del sustrato

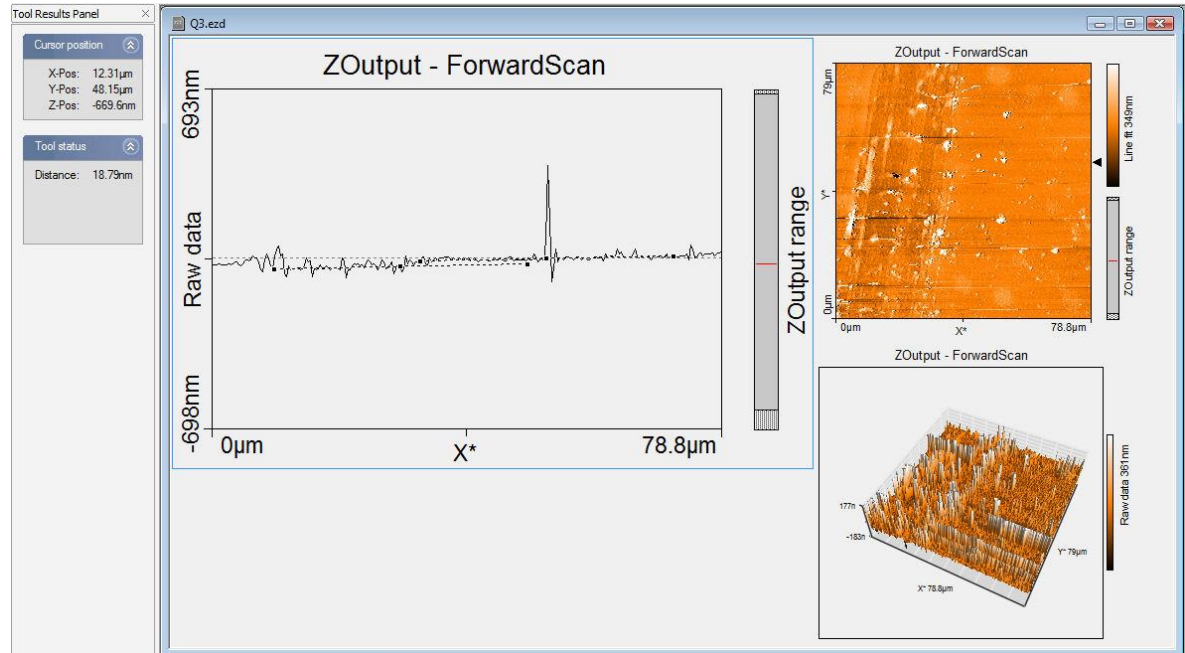


Figura 39. Morfología de la muestra 3

La rugosidad de la muestra Q3 es grande, con cúmulos delgados y largos que forman un patrón parecido a un laberinto. De la imagen podemos establecer que la rugosidad tiene escala nanométrica por lo que la macro escala del recubrimiento es altamente liso y su porosidad limitada en macro escala, sin embargo debido a la existencia de difusión se puede asumir que la porosidad del óxido de aluminio es importante. El espesor promedio del recubrimiento es de 386nm

CAPÍTULO 5

Conclusiones.

Se fabricaron recubrimientos de óxidos conductores transparentes de aluminio dopado con oro. El semiconductor resultante tiene una transmitancia alta al espectro visible correspondiente al 78%. Se comprobó que es posible dopar un óxido transparente por el método de sputtering y posteriormente horneando la bicapa, donde existe difusión del dopante en el óxido permitiendo un método alternativo para la fabricación de óxidos conductores. La hipótesis sobre usar un metal noble como dopante y su posterior difusión en el óxido fue comprobada exitosamente, como se muestra en la sección 4.2 y 4.3, además que el proceso propuesto de oxidación para el aluminio resulta ser rápido y eficiente como demuestran las gráficas de absorbancia y transmitancia, como se muestra en la sección 4.1. La implementación de cuarzo como sustrato proporciona mayor dureza y durabilidad para las muestras.

El recubrimiento obtenido se encuentra dentro de los estándares de resistividad y conductividad de los semiconductores (referencia 21), permitiendo que sea posible su aplicación en lentes inteligentes o como contactos ópticos. La conductividad del recubrimiento mejora conforme el espesor disminuye, la baja rugosidad macroscópica hace al recubrimiento ideal para aplicaciones microelectrónicas.

La aparición de aluminio sin oxidar sugiere que como trabajo posterior se pueden implementar metales con poca oxidación que ayudados por el aluminio muestren características de conductividad eléctrica similares.

La implementación de este tipo de recubrimientos puede darse en pantallas para lentes inteligentes o cualquier dispositivo que requiera poca superficie de contacto eléctrico con buena conductividad, como relojes o pantallas táctiles para dispositivos médicos.

REFERENCIAS

1. Hernández, Perla P. "Sputtering." UNAM. www.ptolomeo.unam.mx.
2. S, Gil. "Método de las cuatro puntas o método de Kelvin." UBA. http://users.df.uba.ar/sgil/labo3_uba/guias/cuatro_punta2k6_13.pdf.
3. Cerpa, William G. "Magnetron Sputtering." Universidad de Córdoba. <http://magnetronwcp.blogspot.mx/>.
4. Vallejo, William A. *Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares*. 2011.
5. Quiñones, Cesar A. *Síntesis de películas transparentes y conductoras utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorantes*. Bogota: Facultad de Ingeniería y Ciencias Básicas, Politécnico Grancolombiano, 2012.
6. Carmona, Salvador. *ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO: PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS*. Ciudad De Mexico: Instituto Politecnico Nacional, 2008
7. Montero, José. *Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía*. Madrid: UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
8. Quiñones, José. *Síntesis y caracterización de películas Si Ge C delgadas de la aleación 1-x-y x y depositadas mediante ablación láser*. Ciudad De Mexico: Instituto Politecnico Nacional, 2008.
9. Acosta, M. "Propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de ZnO:Al crecidas por RF sputtering." *Revista Colombiana de Física*, November 12, 2012
10. Aguilar, Rodrigo. *Obtención y caracterización de recubrimientos de SiALON mediante Sputtering*. N.p.: Universidad del estado de Hidalgo, 2007.
11. Hurtado, David. *La Nanotecnología y el ITO*. N.p.: I.E.S. Badalona, 2010.

12. SÁNCHEZ, JESÚS. *EPOSICIÓN DE CAPAS CONSTITUYENTES DE ESTRUCTURAS MULTICAPA CON FUNCIONES CONTROLABLES ELÉCTRICAMENTE*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza, 2006.
13. [1], [2], [3] Mans, Jeremiah. *Vacuum Physics and Technology*. 2006.
14. Leybold Vacuum. *Fundamentals of Vacuum Technology*. N.p.: Leybold Vacuum, 2007.
15. Barquinha, Pedro. *TRANSPARENT OXIDE ELECTRONICS*. Vol. 1. N.p.: Wylei, 2012.
16. Cannon, Stefan. *THIN FILM DEPOSITION & VACUUM TECHNOLOGY*. Idaho: Brigham Young University–Idaho, 2013.
17. Franssila, Sami. *Thin-film Growth and Structure*. Vol. 1. N.p.: ohn Wiley & Sons, Ltd, 2004.
18. Marerion. *Transparent Conductive Oxide Thin Films*. Vol. 1. Buffalo: Materion, 2006.
19. Stadler, Andreas. "Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview." *Journal Materials* 1, no. 5 (April 19, 2012): 2012.
20. Min, Nie. "Formation of metal nanoparticles by short-distance sputter deposition in a reactive ion etching chamber." *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* (September 12, 2009).
21. Cho, Yong C. "Study of Transparent Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Fabricated on a Flexible Polyethersulphone (PES) Substrate." *Journal of the Korean Physical Society* 5, no. 6 (December 1, 2007): 1968-72.
22. Resistivity and Temperature Coefficient at 20 C (Table of Resistivity) <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/rstiv.html>.
23. www.ElectricalConductivity.pdf
24. <http://refractiveindex.info/>