



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultra-delgadas de Al**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**Benito Juárez García**

**Bajo la dirección del**

**Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón**

**2016**

**Ciudad Universitaria, D. F.**





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.















<b>RESUMEN .....</b>	<b>I</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>III</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>VI</b>
<b>1. PROPIEDADES DEL ZNO:AL .....</b>	<b>1</b>
1.1. ESTRUCTURA CRISTALINA .....	1
1.1. PROPIEDADES ELÉCTRICAS .....	3
1.2. IMPUREZAS EN EL ZNO .....	3
1.3. REFLECTANCIA Y TRANSMITANCIA SOBRE SUSTRATO TRANSPARENTE .....	4
<b>2. PROPIEDADES DEL AL .....</b>	<b>5</b>
2.1. DENSIDAD .....	5
2.2. ESTRUCTURA ATÓMICA .....	5
2.3. ESTRUCTURA CRISTALINA .....	5
2.4. TEMPERATURA DE FUSIÓN .....	5
2.5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS (MODELOS DE RESISTIVIDAD VS ESPESOR) .....	6
2.5.1. <i>Modelo FS (Fuchs- Sondheimer, 1937)</i> .....	6
2.5.2. <i>Modelo MS (Mayadas- Shatzkes, 1969)</i> .....	7
2.5.3. <i>Modelo de Lacy (2011)</i> .....	8
2.5.4. <i>Curva teórica de la resistividad eléctrica en función del espesor</i> .....	10
2.6. REFLECTANCIA Y TRANSMITANCIA .....	11
2.7. OXIDACIÓN DEL ALUMINIO .....	14
<b>3. TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS .....</b>	<b>15</b>
3.1. CLASIFICACIÓN .....	15
3.2. ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO .....	16
3.2.1. <i>Atomización</i> .....	16
3.2.2. <i>Transporte del rocío</i> .....	17
3.2.3. <i>Depósito</i> .....	17
3.3. EVAPORACIÓN TÉRMICA .....	18
3.3.1. <i>Vacío</i> .....	18
3.3.2. <i>Naturaleza y presión del gas residual dentro de la cámara</i> .....	18
3.3.3. <i>Influencia de la tasa de evaporación</i> .....	19
3.3.4. <i>Intensidad del haz de átomos que llegan al sustrato</i> .....	20
3.3.5. <i>Proceso de condensación (Teoría de adsorción de Frenkel)</i> .....	20
<b>4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS .....</b>	<b>21</b>
4.1. PERFILOMETRÍA DE CONTACTO .....	21
4.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS .....	21
4.3. MÉTODO DE CUATRO PUNTAS .....	22
4.4. EFECTO HALL, MÉTODO DE VAN DER PAW .....	25
4.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	27
4.6. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) .....	29
<b>5. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO:AL Y AL .....</b>	<b>30</b>
5.1. PELÍCULAS DELGADAS DE ALUMINIO .....	30
5.1.1. <i>Limpieza de los sustratos</i> .....	30
5.1.2. <i>Colocación del sustrato y evaporación</i> .....	30
5.1.3. <i>Retiro del sustrato</i> .....	34
5.2. PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO:AL .....	34

5.2.1. Preparación de la solución precursora .....	36
5.2.2. Depósito .....	36
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>38</b>
6.1. RESULTADOS DE LAS PELÍCULAS DE ZNO:AL .....	38
6.1.1. Variación de las propiedades en función del aluminio.....	39
6.1.2. Variación de las propiedades en función del tiempo de depósito.....	41
6.1.3. Variación de las propiedades en función de la temperatura de sustrato .....	43
6.1.4. Estructura y composición .....	44
6.1.5. Variación de la resistividad y la transmitancia 5 meses después .....	47
6.1.6. Resultados de las películas de Al.....	51
6.1.7. Variación de la transmitancia en función del espesor .....	51
6.1.8. Variación de las propiedades eléctricas.....	52
I. Variación de la resistividad en función del espesor .....	52
II. Variación de la resistividad en función de la temperatura .....	55
6.1.9. Variación de la resistividad eléctrica y la transmitancia 48 h después. ....	57
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>61</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>62</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>63</b>



## Resumen

El presente trabajo es el resultado de una investigación llevada a cabo durante los años 2014 y 2015 sobre contactos conductores transparentes en película delgada: Está enfocado en estudiar contactos conductores de óxido de zinc impurificado con aluminio ZnO:Al sintetizados mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, y de contactos transparentes de aluminio depositados mediante la técnica de evaporación térmica.

Las películas de ZnO:Al se depositaron a partir de una solución precursora de acetato de zinc dihidratado y acetilacetato de aluminio disueltos en una mezcla de metanol anhidro, agua desionizada y ácido acético.

Para estas películas fue de particular interés encontrar los parámetros de depósito adecuados para tener las mejores propiedades optoelectrónicas de las mismas, es decir, que presentaran buena transmitancia en el espectro visible y una resistividad moderada. Las variables principales que se manejaron fueron, la temperatura del sustrato, el tipo de gas, que fungió el papel de flujo de arrastre y director, el tipo de sustrato, el tiempo de depósito, la molaridad y el porcentaje de material de impurificación, en este caso aluminio.

Para la caracterización óptica y eléctrica de estas películas se usaron las técnicas de: Espectroscopia UV-Vis, cuatro puntas y por efecto Hall con la configuración Van Der Paw. La técnica de UV-Vis también nos permitió conocer el espesor de las películas a partir del modelo de Goodman. Para el análisis estructural y de composición se usaron las técnicas de, difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX, por sus siglas en inglés) respectivamente, para el análisis de morfología se usaron las técnicas de microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y microscopia electrónica de barrido de alta resolución (SEM, por sus siglas en inglés) respectivamente.

Las películas con las mejores propiedades se encontraron en un rango de temperatura de sustrato de entre 340 y 360 °C, con espesores de entre 800 y 1000 nm, resistividades de entre 3 y  $7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  y transmitancia óptica de entre 75 y 81% en el rango visible.

Los resultados de DRX muestran que todas las películas tienen una estructura nanocristalina tipo wurtzita, con una orientación preferencial en el plano (002). El tamaño de grano, calculado con la fórmula de Scherrer, está en el rango de 28 a 35 nm. Los análisis de AFM y SEM muestran que los granos adquieren forma circular cuando la película es depositada a alta temperatura, mientras que adquieren forma lenticular a bajas temperaturas. Los portadores de carga en estas películas son electrones, su concentración de portadores y movilidad están en los rangos de entre  $1.32\text{-}1.83 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y  $6.1\text{-}9.8 \text{ cm}^2/\text{V s}$  respectivamente.

Finalmente se midió la resistividad y la transmitancia de cuatro muestras cinco meses después de haber sido depositadas, se encontró que los valores no difieren mucho de los obtenidos el día del depósito.

Para el depósito de las películas metálicas se usó aluminio de alta pureza. Al igual que para las películas de ZnO:Al, se buscó una buena transmitancia óptica en el espectro visible y una resistividad no mayor a la de los contactos de ZnO:Al.

Para estas películas solo se realizó caracterización óptica y eléctrica por las mismas técnicas que los contactos de ZnO:Al.

Mediante efecto Hall se determinó la resistividad de las películas en función del espesor. Se compararon los modelos de Lacy, Mayadas-Shatzkes y de Fuchs-Sondheimer, para determinar cuál es el que mejor aproxima los datos experimentales que se obtuvieron de la resistividad eléctrica de estas películas.

Se logró obtener muestras cuya resistividad es del orden de  $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ , y una transmitancia máxima del 65%.

Se encontró también que películas de espesores de 35 y 40 Å después de 24 hrs aumentan su transmitancia entre un 5 y 10 % mientras que la resistividad aumenta en un orden de magnitud mientras que después de 36 horas estos valores se modifican en un mínimo.

## Introducción

Cuando se reduce una de las dimensiones de un material se genera lo que conocemos como película delgada. Los materiales en película delgada tienen una amplia gama de aplicaciones y han sido en gran medida los que han dado lugar al desarrollo de la nanotecnología, la cual es una rama emergente de la ciencia que busca entender cómo se comportan los materiales cuando al menos una de sus dimensiones es del orden 100 nm.

A través de varios estudios experimentales, se ha demostrado que cuando un material se reduce a escalas nanométricas, muchas de sus propiedades que presenta al ser un material en bulto cambian radicalmente. Se ha observado que sus propiedades, termodinámicas, eléctricas y ópticas se alteran debido al incremento de la interacción de la radiación electromagnética con la superficie así como de los efectos de absorción y dispersión [1].

El caso de interés en este trabajo recae en películas delgadas con buenas propiedades para su uso en optoelectrónica, es decir, películas que satisfacen cierta necesidad, ya sea en una propiedad eléctrica, óptica o ambas. A las películas que son conductoras de la electricidad y que poseen buena transmitancia en el espectro visible se les conocen en general como contactos conductores transparentes (TCCs, por sus siglas en inglés).

Los TCCs son materiales que no poseen el 100% de transmitancia en el visible, ni la conductividad que poseen los metales. Desde el punto de vista de la teoría de bandas, combinar estas dos propiedades en un material resulta contradictorio, ya que en general un material transparente es un buen aislante eléctrico mientras que los buenos conductores eléctricos no son transparentes a la luz visible [2, 3].

Pese a esto, se han encontrado conductores transparentes (óxidos metálicos con alguna impureza) que satisfacen las condiciones de tener la suficiente transmisión óptica en el espectro visible y una conductividad eléctrica moderada pero útil en la práctica [2]. Para lograr dicha combinación de propiedades físicas se requiere un material que posea un ancho de banda suficientemente grande de modo que sea transparente al visible y que a la vez posea una gran concentración de portadores de carga, ya sean electrones o huecos con movilidad suficiente [3].

Este logro de los TCCs los ha llevado a convertirse en elementos indispensables dentro de la estructura de una amplia variedad de dispositivos opto-electrónicos, tales como pantallas táctiles, OLEDs, celdas solares, sensores de gas, pantallas HD, pantallas inteligentes de dispositivos portátiles como computadoras o celulares, etc [4, 5, 6, 7]

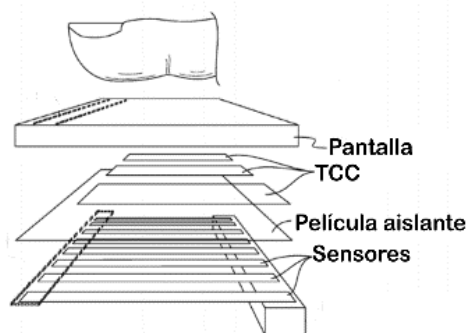


Figura 1. Se muestra un esquema de la estructura multicapas de una pantalla táctil en la cual está incluido un TCC. [8]

Los tres óxidos transparentes más comunes son el óxido de indio  $In_2O_3$ , el óxido de estaño  $SnO_2$  y el óxido de zinc  $ZnO$  [3]. De estos el más usado en aplicaciones tecnológicas es el óxido de indio impurificado con estaño (ITO), ya que este material presenta hasta el momento las mejores propiedades ópticas y eléctricas que son producto de más de 50 años de desarrollo e investigación. Una película delgada de ITO,  $\sim 100$  nm, tiene una resistividad de capa de entre 15 y 20  $\Omega/sq$  y una transmitancia promedio en el visible mayor al 80% [4]. Sin embargo la investigación y búsqueda de otros TCCs se debe principalmente a que el ITO es un material caro de producir ya que el indio es un elemento poco abundante en la tierra, aunado a esto, en los años cercanos a 2007 su costo aumentó cerca de un 10%. Como resultado de esto, mantener un suministro estable de ITO para la demanda creciente del mercado de LCDs se hace cada vez más difícil [9], por lo que es necesario buscar nuevos materiales que reduzcan los costos de producción.

En la última década se han desarrollado materiales que son buenos candidatos para sustituir al ITO. La Tabla 1.1.1 muestra algunos óxidos y las impurezas que se han estudiado y aplicado como TCC en los últimos años [9].

El óxido de indio, como puede apreciarse de la Tabla 1.1.1 se puede impurificar con una gran variedad de materiales, en diferentes proporciones. Son de principal interés los compuestos ternarios, ya que estos reducen el uso de In, sin embargo algunos de estos compuestos son altamente tóxicos como  $CdIn_2O_4$  y requieren altas temperaturas de tratamiento, lo cual los descarta para aplicaciones en pantallas LCD, o bien, resuelven parcialmente el problema ya que las técnicas de síntesis son costosas. Una solución alternativa a la demanda de In, es el uso de materiales libres de este elemento [9].

Tabla 1.1.1 Materiales binarios y sus impurezas que se usan como TCO [9].

Material	Impureza	Conductividad	Toxicidad
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, V, Si, Ge, Ti, Zr	Muy buena	Ninguna
CdO	In, Sn	Muy buena	Muy alta
$In_2O_3$	Sn, Ge, Mo, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te//F	Muy buena	Alta
$Ga_2O_3$	Sn	Promedio	Ninguna
$SnO_2$	Sb, As, Nb, Ta//F	Buena	Ninguna
$TiO_2$	Nb, Ta	Promedio	Ninguna
$CdIn_2O_4$	$CdO - SnO_2$	Buena	Alta
$In_4Sn_3O_{12}$	$In_2O_3 - SnO_2$	Buena	Ninguna

Entre los TCCs que se pueden usar para remplazar al ITO se encuentran el óxido de zinc impurificado con aluminio (AZO), óxido de estaño impurificado con flúor (FTO), el óxido de zinc impurificado con manganeso (MZO), Óxido de estaño impurificado con antimonio (ATO), óxido de zinc impurificado con galio (GZO), MZO impurificado con aluminio (AMZO) y MZO impurificado con galio (GMZO), de entre todos estos AZO y FTO son los que se consideran más viables para dicho cambio.

Además de los TCCs, como candidatos para sustituir al ITO, se pueden encontrar trabajos con películas metálicas ultra-delgadas, las cuales tienen una amplia gama de aplicaciones en electrónica, óptica, aviación, tecnología espacial, defensa etc [4]

La investigación en estas películas se centra en estudiar cómo varían su resistividad eléctrica en función del espesor [10, 11, 12, 13, 1], y su transmitancia en el espectro visible e infrarrojo [14, 15, 16].

En años recientes se ha venido trabajando con redes de nano cables metálicos (nWs). Estos tienen la ventaja de presentar una resistividad de capa baja, una transmitancia considerable y una gran flexibilidad mecánica [4]. Se han fabricado nWs de diferentes metales, para nWs de plata se ha logrado una resistividad de capa de  $19 \Omega/\text{sq}$  con transmitancia en el visible de 85%, para nWs de cobre una resistividad de  $20 \Omega/\text{sq}$  y transmitancia del 60%.

En general las películas metálicas delgadas, con espesores alrededor de  $\sim 10\text{nm}$ , suelen ser transparentes en el espectro visible manteniendo una conductividad dentro de los parámetros impuestos para TCCs, además de que se pueden fabricar con un costo menor y con técnicas compatibles a nivel industrial [4].



## Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es preparar películas conductoras transparentes de óxido de zinc impurificadas con aluminio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y películas metálicas ultra-delgadas de aluminio mediante la técnica de evaporación térmica para su posible uso como contactos conductores transparentes.

Para las películas de ZnO:Al se estudiará como varían las propiedades eléctricas y ópticas, en particular la resistividad eléctrica, la transmitancia óptica en el espectro visible, así como la estructura y composición en función del porcentaje de material impurificante, del tiempo de depósito y de la temperatura del sustrato.

Para las películas de Al se estudiará la variación de la resistividad y la transmitancia óptica en el espectro visible en función del espesor, en el caso de la resistividad se hará un estudio de su variación en función de la temperatura.

# 1. Propiedades del ZnO:Al

El óxido de zinc (ZnO) como tal, es un material semiconductor con ancho de banda de 3.2 eV que presenta propiedades únicas, tales como transparencia en el visible, gran estabilidad electroquímica, reflectividad infrarroja entre otras. Este material tiene un gran potencial para aplicaciones en electrónica y optoelectrónica por su gran versatilidad al combinarse con otros elementos [17].

Aun cuando el ZnO estequiométrico tiene una resistividad eléctrica muy alta, esta puede reducirse significativamente impuriéndolo con elementos de la familia III de la tabla periódica [18, 19, 20], en particular el aluminio se ha usado para impurificar al ZnO, que al ser incorporado a este óxido resulta en un material conductor transparente.

El resto de este capítulo está orientado a brindar, en primera instancia, información sobre el óxido de zinc como material semiconductor y posteriormente la forma en que la incorporación de aluminio afecta sus propiedades ópticas y eléctricas.

## 1.1. Estructura cristalina

Cuando los átomos de un material están acomodados en un arreglo tridimensional de forma periódica se dice que tienen estructura cristalina. En un cristal un átomo se encuentra en una posición fija y las vibraciones térmicas de éste se encuentran centradas en ese punto fijo. Para un semiconductor cualquiera hay una celda unitaria que representa a la red completa, al trasladar esta celda a través del cristal se puede generar toda la red.

La relación entre esta celda unitaria y la red está caracterizada por tres vectores linealmente independientes **a**, **b**, y **c** los cuales no son necesariamente perpendiculares ni del mismo tamaño. Cualquier punto de la red queda determinado como:

$$R = ma + nb + pc \quad 1.1$$

Donde m, n y p son números enteros. En particular el ZnO a presión y temperatura ambiente se encuentra en forma cristalina con estructura tipo wurtzita Figura 1.1.1.

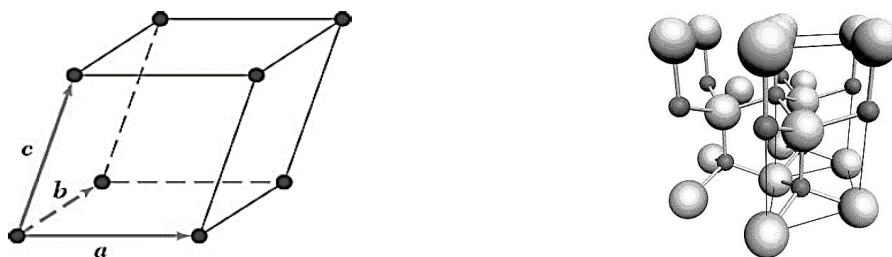


Figura 1.1.1 A la izquierda celda unitaria primitiva arbitraria, a la derecha estructura tipo wurtzita del ZnO. Los átomos de oxígeno se muestran en color más claro y más grandes que los átomos de zinc [21]

Para un cristal de wurtzita ideal, la razón axial  $c/a$  y el parámetro  $u$ , el cual es una medida de cuanto es desplazado un átomo respecto al siguiente a lo largo del eje  $c$ , satisfacen la relación  $uc/a = (3/8)^{1/2}$ , donde  $c/a = (8/3)^{1/2}$  y  $u = 3/8$ . Experimentalmente, para la wurtzita de ZnO, el valor reportado para  $u$  y  $c/a$  se encuentra en un rango de 0.3817-0.3856 y 1.593-1.6035 respectivamente.

Además de la fase wurtzita, se conocen otras dos fases cristalinas estables de ZnO, una es la estructura blenda cubica y la otra es la estructura sal de grano Figura 1.1.2.

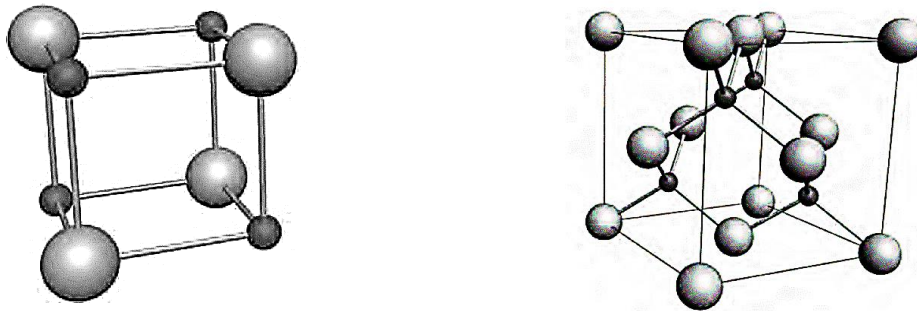


Figura 1.1.2 Se muestra una celda unitaria de ZnO en forma de sal de grano a la izquierda, a la derecha ZnO en forma de blenda cúbica. Los átomos de oxígeno se muestran en tono más claro y de mayor tamaño que los átomos de zinc [21].

Teóricamente se predice que puede haber una cuarta fase, con estructura cúbica de cloruro de cesio que se podría lograr con altas temperaturas, sin embargo esta fase no ha sido observada.

La estructura de bandas del ZnO ha sido calculada por varios grupos de investigación. El resultado de calcular ésta estructura usando aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) se muestra en la Figura 1.1.1. La estructura de bandas muestra gran simetría en la zona de Brillouin hexagonal. Tanto el nivel máximo de la banda de valencia así como el mínimo de la banda de conducción se encuentran en el punto  $\Gamma$  donde  $k=0$  indicando que el ZnO es un semiconductor de banda directa

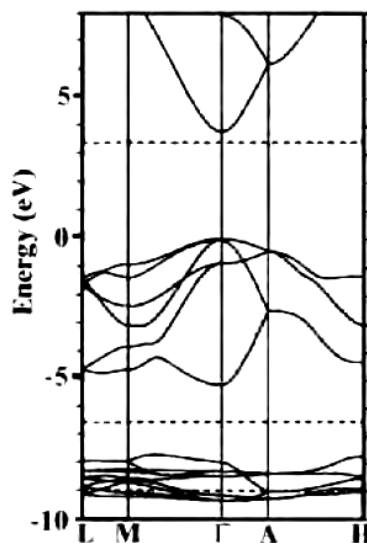


Figura 1.1.3 Estructura de bandas de ZnO en bulto con fase wurtzita obtenida mediante LDA, usando corrección de auto interacción de potenciales atómicos [21].

## 1.1. Propiedades eléctricas

El ZnO es atractivo por sus cualidades como material en aplicaciones eléctricas y optoelectrónicas. Tiene ventajas asociadas a su ancho de banda que incluyen ser operable a baja y alta temperatura así como una baja generación de ruido electrónico, ruptura dieléctrica a altos voltajes y capacidad para ser sometido a grandes campos eléctricos [22]. La concentración de portadores se encuentra usualmente en el orden de  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [23]. La energía de enlace se encuentra en 60meV a 300 K, y esta es una de las razones por las que ZnO es un material atractivo para la aplicación en dispositivos de optoelectrónica. La movilidad medida por efecto Hall a 300 K para el tipo p es de  $\mu = 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y para el tipo n  $\mu$  está entre  $\sim 5 - 50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

## 1.2. Impurezas en el ZnO

De forma natural el óxido de Zinc, en su fase wurtzita, es un semiconductor tipo n debido a la presencia de defectos tales como vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) y átomos de Zn dispuestos de forma intersticial ( $Zn_i$ ). El óxido de zinc sin impurezas muestra una conductividad tipo n con una densidad electrónica de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [22].

Lograr que el ZnO se aún más conductor tipo n es relativamente fácil. Como elementos impurificantes para lograr esto se pueden usar Al, Ga, In pertenecientes al grupo III A de tabla periódica, así como Sc, Y, del grupo III B, elementos del grupo IV A como Si, Ge, Sn, y del grupo VII A F, Cl y I. De igual forma se pueden elegir diferentes métodos de preparación tal como crecimiento epitaxial por haz de moléculas (MBE, por sus siglas en ingles), sputtering, deposición química de vapores, entre otras [24, 25, 17, 9, 22].

La motivación para implementar impurezas tipo n al ZnO viene de la necesidad de obtener óxidos transparentes que sean conductores eléctricos. Se han reportado conductividades del orden de  $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$  y una densidad de portadores de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para ZnO impurificado con aluminio depositado en sustratos de vidrio mediante la técnica de crecimiento epitaxial de vapores metalorgánicos (MOVPE, por sus siglas en ingles). Castañeda et al [24], así como Rozati et al [26], reportan que mediante la técnica de rocío pirolítico neumático obtuvieron películas con resistividad de  $3 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  con orientación preferencial en el plano (002), mientras que Zhao et al, reportan una conductividad de  $1 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$  mediante la técnica de deposición por combustión química de vapores con la misma orientación.

Nunes et al [27], reportan como afectan las propiedades del ZnO según el tipo de dopante, depositaron películas mediante la técnica de rocío pirolítico impurificando ZnO con indio, galio y aluminio, encuentran que las películas con menor resistividad son las impurificadas con indio, mientras que las de mayor resistividad son las impurificadas con aluminio Figura 1.2.1 c).

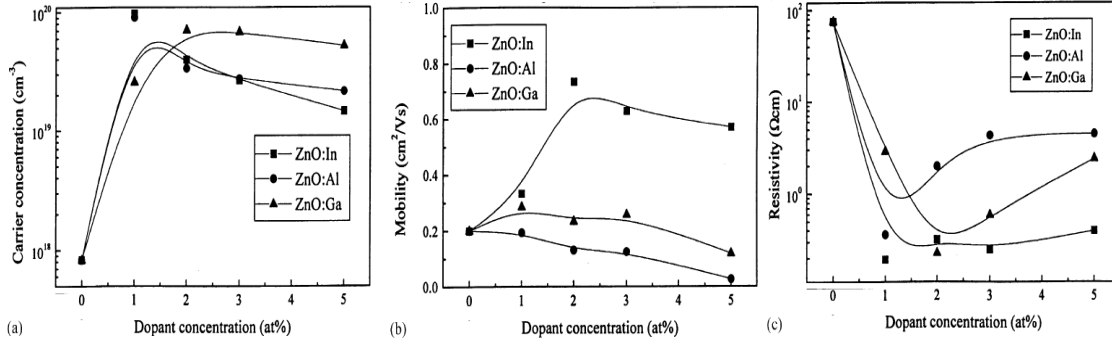


Figura 1.2.1 Propiedades eléctricas de ZnO impurificado con In, Ga, Al, en a) se muestra la variación de la densidad de portadores, en b) la variación de la movilidad y en c) la variación de la resistividad, todas en función del porcentaje de impurificante [27].

### 1.3. Reflectancia y transmitancia sobre sustrato transparente

Cuando incide un haz de luz de forma normal (perpendicularmente) sobre un sistema óptico: *película semiconductor-sustrato transparente*, que se encuentra en el aire, en el régimen de baja absorción ( $\hbar\omega \ll E_g =$  brecha prohibida de la película), y para luz coherente, la transmisividad o transmitancia a través del sistema está dada por [28]:

$$T \begin{matrix} \text{(máx)} \\ \text{(mín)} \end{matrix} = \frac{(1 - R_2)(1 - R_1)(1 - R_0)e^{-\alpha d}}{1 \mp (R_0 R_1)^{1/2} e^{-\alpha d}} \quad 1.2$$

En donde  $R_0$ ,  $R_1$  y  $R_2$  son los coeficientes de reflexión en la interface aire-película, película-vidrio, y vidrio-aire, respectivamente,  $d$  es el espesor y  $\alpha$  el coeficiente de absorción de la película.

Los coeficientes de reflexión están dados por las siguientes expresiones

$$R_0 = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 \quad 1.3$$

$$R_1 = \left| \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \right|^2 \quad 1.4$$

$$R_2 = \left| \frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right|^2 \quad 1.5$$

Donde  $n_1 = 1$  es el índice de refracción del aire,  $n_2$  es el índice de refracción de la película y  $n_3$  es el índice de refracción del vidrio, que generalmente tiene un valor  $n_3 = 1.5$ .

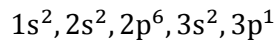
## 2. Propiedades del Al

### 2.1. Densidad

La densidad teórica del aluminio, basada en el espaciamiento de la red, es de 2698.72 Kg/m<sup>3</sup>. Los valores encontrados experimentalmente oscilan en el rango de 2696.6 a 2698.8 Kg/m<sup>3</sup>, esta variación depende principalmente de la cantidad de hierro y silicio contenidos en la muestra, El hierro aumenta la densidad del aluminio mientras que el silicio la disminuye, en particular, cuando la razón Fe/Si está entre 2 y 3, la densidad del aluminio comercial está entre 2700 y 2710 Kg/m<sup>3</sup> la cual es un poco mayor que la del aluminio puro [29].

### 2.2. Estructura atómica

El número atómico del aluminio es 13, el valor aceptado de su peso es 26.9815 una basado en el <sup>12</sup>C y 26.989 una basado en <sup>16</sup>O, su principal isótopo es <sup>27</sup>Al, el cual es estable, consiste en 13 protones y 14 neutrones. A parte de su isótopo <sup>26</sup>Al que tiene una vida media de 10<sup>6</sup> años, todos los demás isótopos tiene una vida media muy corta y una abundancia escasa. Su valencia en compuestos químicos es 3 con 13 electrones distribuidos de la siguiente manera [29, 30]:



### 2.3. Estructura Cristalina

El aluminio crece en forma cristalina, con una red cubica centrada en las caras. El número de coordinación del aluminio es 12, con cuatro átomos en la celda unitaria, el tamaño aceptado del borde de la celda unitaria cubica para el aluminio puro es 4.049596x10<sup>-10</sup>m a 298 K., de aquí que le diámetro atómico del aluminio sea 2.86x10<sup>-10</sup>m y el volumen atómico 9.999x10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/Kg. El parámetro de red es solo afectado de forma significativa por las impurezas.

### 2.4. Temperatura de fusión

Este es otro parámetro que depende de la pureza del aluminio, en particular, para aluminio con el 99.996% de pureza, se reporta que el punto de fusión se encuentra en 933.4 K, la presión también juega un papel importante, la Tabla 2.4 muestra la temperatura de fusión según la presión.

Tabla 2.4 Temperatura y presión de vapor del aluminio [29]

Temperatura(K)	Presión de vapor (atm)
1000	7.4E-11
1200	3.7E-8
1400	3.0E-6
1600	7.8E-5
1800	9.8E-4
2000	0.007

## 2.5. Propiedades eléctricas (Modelos de resistividad vs espesor)

El valor aceptado para la resistividad eléctrica del aluminio con una pureza de 99.990% a 20°C es  $2.6548 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , su conductividad se considera isotrópica a menos que haya dislocaciones presentes.

Al igual que la conductividad térmica, la resistividad es susceptible a las impurezas ya que estas afectan directamente el camino medio de los electrones libres  $l_b$ , mientras más puro es el aluminio, más grande es el camino libre medio, de aquí que para una muestra de alta pureza a bajas temperaturas  $l_b$  puede ser comparable con el tamaño de grano y puede provocar un efecto significativo en la resistividad. El producto  $\rho l_b$ , donde  $\rho$  es la resistividad, en una muestra de aluminio puro, debe ser una constante, ya que es proporcional al número de electrones de valencia y su valor es aproximadamente  $7 \times 10^{-16} \Omega \text{m}^2$ .

Se ha encontrado experimentalmente que el incremento de la resistividad eléctrica de un metal debida a la presencia de impurezas de otro metal es independiente de la temperatura. De acuerdo a la regla de Mattiessen, la resistividad eléctrica total de un metal impurificado puede separarse en diferentes contribuciones aditivas que incluye la resistividad residual causada por la dispersión de electrones de las impurezas y los defectos de la red que son independientes de la temperatura pero no de la concentración de impurezas [31].

Diversos estudios muestran que al disminuir una de las dimensiones de un conductor se modifica la resistividad eléctrica del mismo, es decir, la resistividad eléctrica del material en bulto no es la misma que cuando el material se encuentra en una escala nanométrica [1, 31, 11, 32, 33, 12]. Se han desarrollado diferentes modelos que intentan describir este comportamiento. A continuación se presenta una breve descripción de tres modelos que intentan explicar cómo varía la resistividad eléctrica de películas delgadas en función de su espesor, el objetivo no es detallar en cada modelo, si no comparar las dificultades que presentan los modelos más usados como son el de Fuchs-Sondheimer (FS) y el modelo de Mayadas-Shatzkes (MS) para finalizar en un modelo más reciente que brinda una explicación sencilla y predice de forma adecuada este comportamiento

### 2.5.1. Modelo FS (Fuchs- Sondheimer, 1937)

El modelo se deriva de estudiar la dispersión de los electrones producida por las superficies de películas delgadas metálicas a partir de la teoría electrónica de los metales. Este modelo llega a corregir algunos problemas que presenta el modelo propuesto previamente por Thomson en 1901 [10].

El modelo Fuchs- Sondheimer propone la ecuación:

$$\rho = \rho_0 \left[ 1 - \frac{3}{2k} (1 - p) \int_0^{\infty} \left( \frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-kt}}{1 - pe^{-kt}} dt \right] \quad 2.1$$

Donde  $k = \frac{d}{l_b}$ , con  $d$  el espesor de la película,  $p$  la proporción de electrones dispersados y  $t$  un parámetro de integración.

Cuando la película es muy delgada se puede simplificar la ecuación 2.1 a:

$$\rho = \rho_0 \frac{4}{3(1 - \epsilon)k \ln\left(\frac{1}{\epsilon}\right)} \quad 2.2$$

Donde  $\epsilon$  es un número que representa una parte de electrones dispersados.

### 2.5.2. Modelo MS (Mayadas- Shatzkes, 1969)

Mayadas et al., propone un modelo que estima los efectos debidos a la dispersión de electrones interna causada por la frontera de grano. Ya que los efectos de la frontera de grano son despreciables cuando el material está en bulto. Este modelo es relevante para películas metálicas delgadas en las que se encuentra una estructura fina de grano.

Suponen para este modelo que las fronteras de grano están dispuestas de tal forma que son planos paralelos perpendiculares al campo eléctrico, y que tienen una separación  $D$ , que es el diámetro promedio de los granos, Figura 2.5.1.

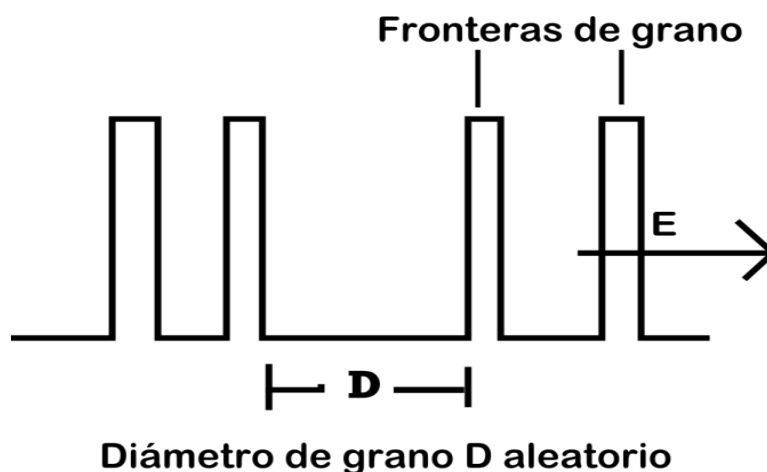


Figura 2.5.1 Las fronteras de grano dentro de una película delgada son planos paralelos perpendiculares al campo eléctrico y separados una distancia  $D$  aleatoria que corresponde al tamaño de grano.



De su análisis y la suposición que el diámetro promedio de grano varía de forma lineal con el espesor derivan la ecuación 2.3 [34]:

$$\rho = \frac{\rho_0}{3} \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{2}\alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad 2.3$$

Donde  $\alpha = \frac{l_b \cdot R}{D \cdot 1 - R}$ , con R el coeficiente de reflexión de frontera de grano y  $D \sim t$ .

En el artículo original de Mayadas y Shatzkes se reporta para el aluminio un valor de  $R=0.17$ , en cambio Zhang et al. [35] reportan para el aluminio según el modelo MS un valor de  $R=0.52$

### 2.5.3. Modelo de Lacy (2011)

Por un lado, para explicar el comportamiento de la resistividad en función del espesor de películas delgadas cuyos espesores son menores a el doble del camino libre medio del material en bulto, Lacy propone un modelo a partir de los efectos de dispersión ocasionados por las superficies de la película, Figura 2.5.2, sin tomar en cuenta directamente la interacción con los átomos con el tamaño o la frontera de grano, después de su análisis deriva la ecuación 2.4 [1]:

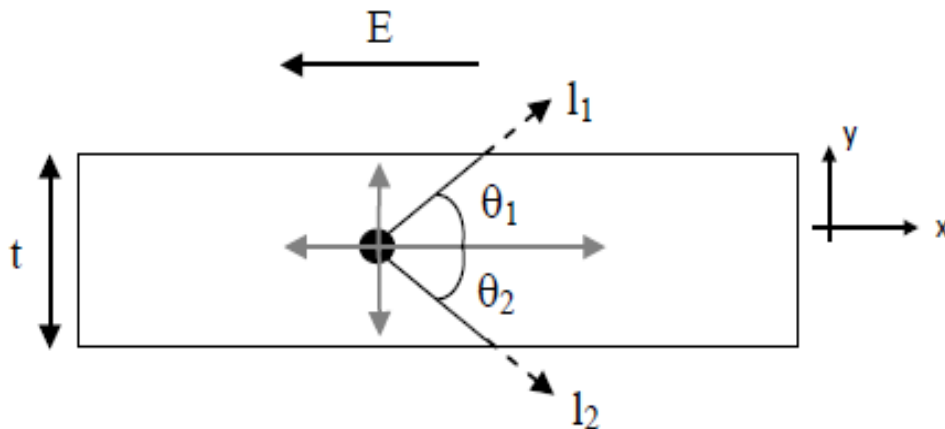


Figura 2.5.2 Estructura bidimensional con un electrón que es dispersado por la superficie [1]

$$\rho = \frac{\rho_0}{k[1 - \ln k]} \quad 2.4$$

Donde  $k = t/2l_b$ ,  $t$  el espesor de la película,  $l_b$  el camino libre medio de los electrones en el material en bulto y  $\rho_0$  la resistividad del material en bulto que está dada como.

$$\rho_0 = \frac{m v_f}{n e^2 l_b} \quad 2.5$$

Esta ecuación la deriva bajo la suposición de que el camino libre medio de los electrones es mayor que  $\frac{t}{2}$ .

Sin embargo, además de la dispersión debida a las superficies de la película existen otros mecanismos, los más importantes son los producidos por la frontera de grano, por impurezas dentro del material, y por la rugosidad de las superficies de la película. Estos dependen básicamente del método de crecimiento de las películas y resulta muy difícil cuantificar la contribución de cada uno de estos. Se puede hacer una modificación a la ecuación 2.4, de tal forma que se tome en consideración la contribución de esos factores.

Si el espesor de la película es menor que el doble del camino libre medio se propone un espesor efectivo de la película para considerar los efectos de la frontera de grano y de rugosidad de la película. Si el espesor efectivo se define como  $t' = t - \eta$  donde  $t$  es el espesor y  $\eta$  el factor de reducción, el valor de  $k$  se modifica a  $k' = \frac{t-\eta}{2l_b}$ , y la resistividad queda determinada por:

$$\rho = \frac{c\rho_0}{k'[1 - \ln(k')]} \quad 2.6$$

Donde  $c$  es una constante que modifica el valor de la resistividad eléctrica por efecto de las impurezas [1]

Si las películas tienen un espesor mayor a dos veces el camino libre medio propone simplemente que la resistividad es modificada por un factor asociado a las impurezas del material de la forma:

$$\rho = c\rho_0 \quad 2.7$$

Por otro lado, sabe que la resistividad de un metal en bulto en función de la temperatura puede ser modelada de forma lineal con una ecuación de tipo:

$$\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)] \quad 2.8$$

Sin embargo como ya se mencionó anteriormente, la resistividad de un material así como otras propiedades cambian en función del espesor, por lo que la resistividad eléctrica aumenta conforme aumenta la temperatura pero no necesariamente de forma lineal.

Lacy propone una ecuación que describe el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura dada por [36]:

$$\rho = \rho_0 \left[ \frac{\left[ 2^{\delta} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} - b \right] \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 \right)}{2a + b} + 1 \right]^{-1} \quad 2.9$$

Donde  $\rho_0 = \frac{m}{ne^2\tau_2}$ ,  $a$  el radio atómico,  $b$  la separación entre átomos,  $\frac{\tau_1}{\tau_2}$  la razón del tiempo de viaje antes de la dispersión,  $\delta$  toma el valor de 1,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura en Kelvin y  $\gamma$  un término de proporcionalidad en la ecuación de energía  $U = \frac{\gamma}{r^\delta}$ .

Finalmente, las ecuaciones 2.6 y 2.9 se pueden condensar en una sola de tal forma que contemple ambos parámetros, dicha unión resulta en:

$$\rho = \frac{c\rho_0}{k'[1 - \ln(k')]} \left[ \frac{\left[ 2^\delta \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} - b \right] \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 \right)}{2a + b} + 1 \right]^{-1} \quad 2.10$$

#### 2.5.4. Curva teórica de la resistividad eléctrica en función del espesor

Haciendo uso de las ecuaciones 2.2, 2.3, 2.4 podemos obtener curvas que describen como varía la resistividad del aluminio en función del espesor de las películas para cada modelo, con sus respectivas limitaciones, para lo cual necesitamos conocer el valor de algunas constantes como son el camino libre medio del aluminio en bulto, la velocidad de Fermi etc.

Para calcular el camino libre medio hacemos uso de la ecuación 2.5, y los valores de la Tabla 2.5.1. Obtenemos un valor para camino libre medio de  $l_b = 139\text{\AA}$

Tabla 2.5.1 Algunas magnitudes relacionadas al aluminio necesarias para calcular el camino libre medio de los electrones en este material en bulto.

Densidad electrónica	$1.8073 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$
Resistividad en bulto	$2.6548 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
Carga del electrón	$-1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Energía de Fermi	$1.8657 \times 10^{-18} \text{ J}$
Velocidad de Fermi	$2.024 \times 10^6 \text{ m/s}$

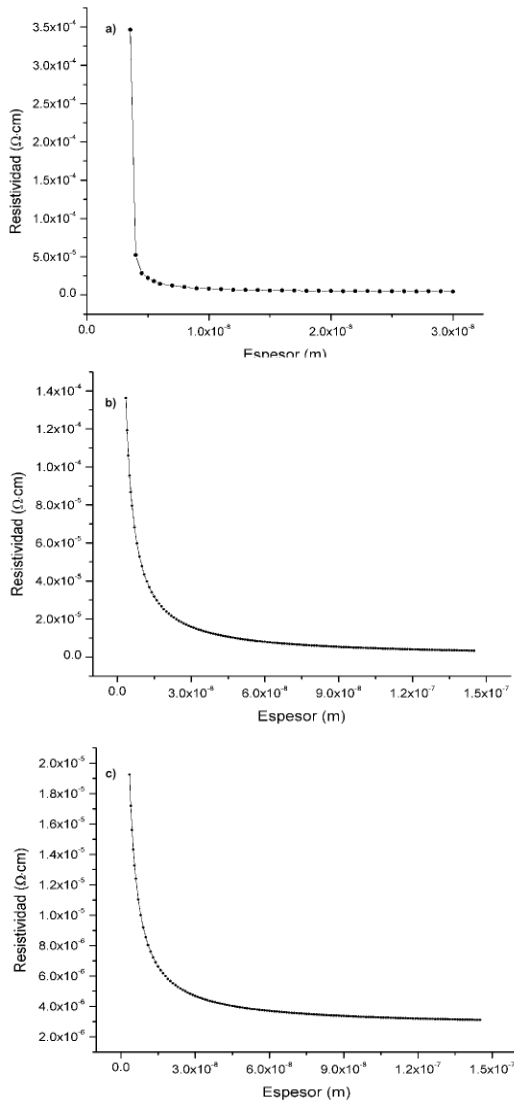


Figura 2.5.3 De arriba hacia abajo se muestra la curva teórica de la variación de la resistividad en función del espesor de películas delgadas de cada modelo, Lacy, MS y FS.

Para películas delgadas de aluminio cuyo espesor es menor a dos veces el camino libre medio ( $t < 300 \text{ \AA}$ ) se hace uso de la ecuación 2.2, de la cual se obtiene una gráfica de resistividad en función del espesor como la mostrada en la Figura 2.5.3 a), la cual corresponde al modelo de Lacy, los otros dos modelos no imponen ninguna restricción sobre el espesor de las películas.

Se puede apreciar que el modelo de Lacy predice un salto abrupto en la resistividad del aluminio. Esta aumenta en un orden de magnitud, pasando de  $10^{-5}$  a  $10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  cuando el espesor de la película es menor a 4 nm.

El modelo MS Figura 2.5.3 b) predice que para el mismo espesor las películas tendrán una resistividad del orden de  $10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  con un crecimiento suave conforme disminuye el espesor,

El modelo FS Figura 2.5.3 c), al igual que el de Lacy, predice una resistividad del orden de  $10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , pero a diferencia de este predice un crecimiento suave de la resistividad cuando disminuye el espesor.

## 2.6. Reflectancia y transmitancia

EL aluminio en bulto es un material con alta reflectancia en el espectro visible, es decir es un material opaco, esto es consecuencia de su gran concentración de electrones. En un metal las bandas de conducción y de valencia están traslapadas, de esta forma los electrones forman un “gas de electrones” según la teoría de Drude-Lorentz, siguiendo este modelo [37] podemos hacer un análisis de cómo debe variar la transmitancia de una película de aluminio en función de su espesor.

Para un electrón libre del aluminio la ecuación de movimiento es:

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + m_0\gamma \frac{dx}{dt} = -eE(t) = -eE_0 \exp(-i\omega t) \quad 2.11$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia de la luz incidente y  $E_0$  es la amplitud de la misma.

El primer término de la izquierda corresponde a la aceleración del electrón, el segundo término es la correspondiente fuerza de frenado debida al medio, el término de la derecha es la fuerza ejercida por la luz incidente. La solución de la ecuación 2.11 es de la forma  $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$ , por lo que al hacer la sustitución y las simplificaciones correspondientes llegamos a:

$$x(t) = \frac{eE(t)}{m_0(\omega^2 + \gamma i\omega)} \quad 2.12$$

Donde  $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$ .

Por un lado, recordando la definición de desplazamiento y combinándola con la de polarización:

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0(1 + \chi)E = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad 2.13$$

Donde se usó que  $P = \epsilon_0 \chi E$  y se definió  $\epsilon_r = (1 + \chi)$  el cual se conoce como constante dieléctrica relativa.

Por otro lado sabemos que la polarización también satisface la ecuación:

$$P = -Ne x(t) \quad 2.14$$

Donde  $N$  es el número de electrones por unidad de volumen. Sustituyendo 2.14 en 2.13 y usando 2.12

$$D = \epsilon_0 E - \frac{Ne^2 E(t)}{m_0(\omega^2 + \gamma i\omega)} \quad 2.15$$

Dividiendo entre  $\epsilon_0 E(t)$

$$\frac{D}{\epsilon_0 E(t)} = \epsilon_r = 1 - \frac{Ne^2}{m_0 \epsilon_0 (\omega^2 + \gamma i\omega)} \quad 2.16$$

Definiendo:

$$\omega_p = \left( \frac{Ne^2}{m_0 \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad 2.17$$

Como la frecuencia de plasma, podemos finalmente escribir la constante dieléctrica relativa como:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma i \omega)} \quad 2.18$$

Podemos poner esta ecuación en términos del tiempo de amortiguamiento dado como  $\tau = 1/\gamma$  que se relaciona con la conductividad mediante:

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m_0}, \quad 2.19$$

Al hacer la sustitución correspondiente se obtiene:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\tau\omega_p^2}{(\tau\omega^2 + i\omega)} \quad 2.20$$

Ya que  $\epsilon_r$  es un número complejo podemos descomponerlo en su parte real y su parte imaginaria. Multiplicando la ecuación 2.20 por  $(\tau\omega^2 - i\omega)$  en el numerador y denominador, después de simplificar se obtiene.

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\tau^2\omega_p^2}{\tau^2\omega^2 + 1} \quad 2.21$$

Y

$$\epsilon_2 = \frac{\tau\omega_p^2}{\omega(\tau^2\omega^2 + 1)} \quad 2.22$$

Donde  $\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$

Para conocer los valores numéricos de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  calculamos primero la frecuencia de plasma a partir de la ecuación 2.17, y el tiempo de frenado con la ecuación 2.19. y sustituimos esos valores en las ecuaciones 2.21 y 2.22 Para estos obtenemos:

Constante	Valor
$\omega_p$	2.4E16 Hz
$\tau$	8.04E-15 s
$\epsilon_1$	-39.5
$\epsilon_2$	1.34

A partir de estos datos podemos conocer el índice de refracción, la constante dieléctrica relativa, el coeficiente de absorción y la profundidad de penetración según las relaciones:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2})^{1/2} \quad 2.23$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2} \quad 2.24$$

$$\alpha = \frac{\epsilon_2}{n\omega} = \frac{2\omega\epsilon_r}{c} \quad 2.25$$

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad 2.26$$

Al hacer los cálculos se obtiene  $n=0.1$ ,  $k=8.89$ ,  $\epsilon_r=6.28$ ,  $\alpha=1.57E8m^{-1}$  y  $\delta=6.37nm$

Finalmente según la ley de Beer-Lambert la transmitancia está dada como:

$$T = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3) \exp(-\alpha d) \quad 2.27$$

Donde  $d$  es el espesor de la película y  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  corresponden a la reflectancia en las interfaces *aire -aluminio*, *aluminio-vidrio* y *vidrio-aire* respectivamente, y están determinadas en función de  $n$  y  $k$  según las ecuaciones:

$$R_1 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad 2.28$$

$$R_2 = \frac{(1.5 - n)^2 + k^2}{(n + 1.5)^2 + k^2} \quad 2.29$$

$$R_2 = 0.04 \quad 2.30$$

## 2.7. Oxidación del aluminio

El aluminio es uno de los metales nobles comerciales más comunes ya que es muy estable en muchos ambientes oxidantes, esta estabilidad se debe a que el aluminio forma rápidamente una capa de óxido una vez que se ha hecho crecimiento de este material (por ejemplo de películas delgadas) al ser expuesto a oxígeno, agua u otro oxidante.

El volumen molecular del óxido es 1.3 veces más grande que el volumen del aluminio consumido en la reacción de oxidación. En un ambiente oxigenado la película de óxido formada tiene un límite en su espesor que depende de la temperatura. A temperatura ambiente su espesor límite oscila entre 2.5 y 3 nm [29].

### 3. Técnicas de depósito de películas delgadas

#### 3.1. Clasificación

Existen muchas técnicas de síntesis de películas delgadas, la elección de una u otra depende básicamente de factores tales como:

- 1) El tipo de material que se desea depositar
- 2) El tipo de sustrato en el que se desea depositar
- 3) EL espesor que se desea tenga la película
- 4) El tipo de estructura atómica que se espera tenga la película
- 5) El tipo de aplicación que se le va a dar a la película

Podemos clasificar en dos grupos, los diferentes métodos de depósito. En el primer grupo se encuentran los métodos físicos, y en el segundo grupo los métodos químicos como se muestra en la Figura 3.1.1

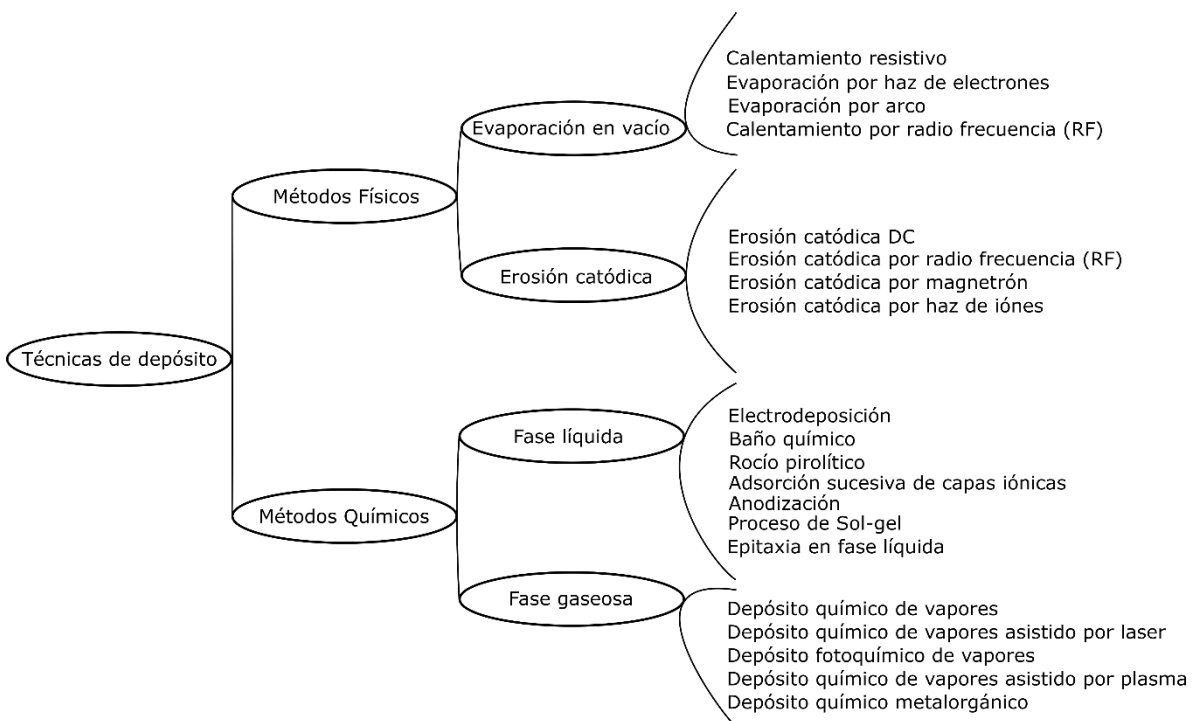


Figura 3.1.1 Técnicas de síntesis de películas delgadas, agrupadas en métodos físicos y químicos.

Los métodos físicos consisten en depositar el material ya sea por evaporación o por erosión catódica (sputtering) del material fuente o blanco que inicialmente está en la fase sólida, en el primer caso el material es transferido al sustrato en forma gaseosa al evaporarlo dentro de una cámara al alto vacío (según se requiera), en el segundo caso el blanco con el material a depositar es impactado por iones de algún gas inerte lo cual provoca desprendimiento de átomos o moléculas que llegan directamente al sustrato.



Los métodos químicos se basan en un proceso de reacción química sobre la superficie del sustrato entre los compuestos contenidos en una solución precursora.

Este trabajo se centra en el estudio de la técnica de evaporación térmica perteneciente a las técnicas PVD, y en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, perteneciente a las técnicas CVD, por lo que el resto del capítulo se dedica a explicar estas técnicas.

## 3.2. Rocío pirolítico ultrasónico

La técnica de rocío pirolítico se encuentra dentro de las técnicas por deposición química de vapores (CVD por sus siglas en inglés), ésta se basa en el transporte de un rocío generado por un atomizador ultrasónico y su posterior pirólisis sobre una superficie [38].

La técnica se puede dividir en tres etapas: atomización, transporte del rocío y depósito, las cuales se describen a continuación.

### 3.2.1. Atomización

Existen varios mecanismos para la generación de un spray, a la vez que se pueden distinguir procesos básicos asociados al proceso de atomización, tales como la atomización por presión, electrostática, ultrasónica, por vibración capilar entre otras [39]

En el caso del rocío pirolítico ultrasónico la atomización se lleva a cabo por transferencia de momento. Un géiser producido mediante vibraciones de alta frecuencia (100 KHz-10 MHz [38]), es puesto en contacto con la superficie plástica de un recipiente que contiene el líquido a atomizar (cilindro nebulizador), la energía del géiser es transferida a través de la interfaz provocando así la descomposición de la solución en pequeñas gotitas Figura 3.2.1.

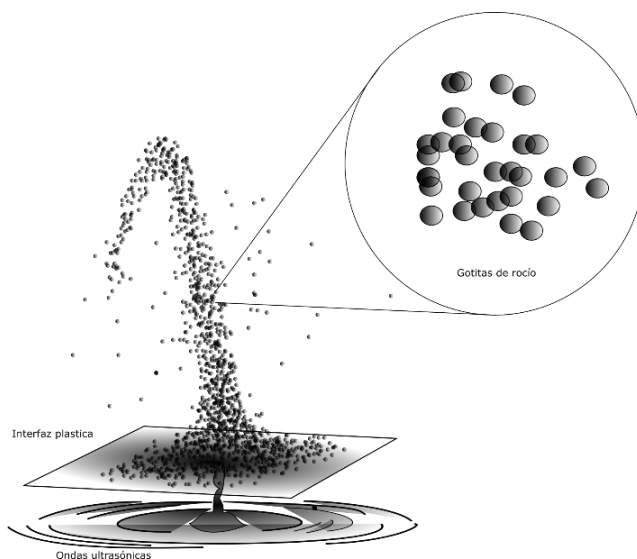


Figura 3.2.1 Generación de pequeñas gotas por transferencia de momento mediante ondas ultrasónicas de un géiser de agua.

### 3.2.2. Transporte del rocío

En esta etapa las pequeñas gotas que conforman el rocío son transportadas a través de una manguera de teflón para altas temperaturas, desde el cilindro de nebulización hasta la campana, en cuyo interior se encuentra el sustrato a la temperatura adecuada para el depósito. El arrastre se logra mediante el uso de un gas que es inyectado al cilindro nebulizador, este puede ser aire, nitrógeno o algún otro gas inerte, el uso de uno u otro depende del tipo de película que se quiera sintetizar.

El flujo de arrastre en esta etapa juega un papel importante, ya que dependiendo de la solución precursora, se requerirá mayor o menor flujo de gotitas al sustrato, por lo que se debe controlar la cantidad de gas que entra al cilindro de nebulización.

### 3.2.3. Depósito

En esta etapa, los factores de mayor importancia son, la temperatura del sustrato y el flujo director. Se pueden reconocer cuatro situaciones que pueden ocurrir cuando las gotitas del rocío arriban al sustrato, estas dependen estrechamente de la temperatura. La Figura 3.2.2 esquematiza estos cuatro procesos [40].

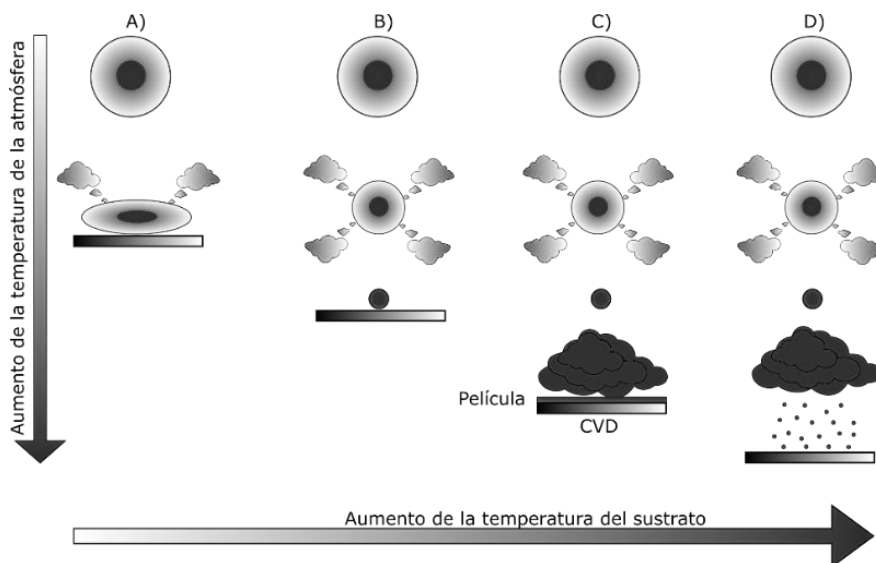


Figura 3.2.2 Procesos de deposición que pueden ocurrir conforme aumenta la temperatura del sustrato y de la atmósfera.

En el caso A), que es la condición de temperatura que se encuentra por debajo de la temperatura de descomposición de los precursores, las gotitas se impactan sobre el sustrato y la reacción química de los precursores ocurre en fase líquida, en el caso B) el solvente se evapora antes de llegar al sustrato, los precursores llegan en forma sólida al sustrato donde se lleva a cabo la reacción química, en el caso C) el solvente se evapora, los precursores se subliman y reaccionan químicamente antes de llegar al sustrato envolviendo a este en una

nube, este es el caso que se considera como verdadero CVD, finalmente en el caso D) La reacción de los precursores ocurre lejos del sustrato, debido a la alta temperatura en comparación a la temperatura de descomposición de los precursores que se estén usando. Un punto importante que es necesario aclarar es que la temperatura a la que ocurre cada uno de estos procesos depende de la temperatura a la cual se descomponen los precursores.

Aunque es posible obtener depósito sobre el sustrato en los casos A), B), D) estos en general son pobres en cuanto a la adhesión lo cual provoca una mala transmitancia óptica.

### 3.3. Evaporación térmica

La esencia de esta técnica recae en evaporar un metal al elevar la temperatura dentro de una cámara de vacío. Para obtener una película pura la presión de vapor del metal evaporado debe exceder la presión del gas residual dentro de la cámara. EL vapor resultante se dispersa por toda la cámara, en particular al chocar sobre alguna superficie se condensa formando una película [41].

Las variables que afectan directamente a las propiedades de las películas obtenidas mediante evaporación térmica se pueden resumir en las siguientes [42]:

#### 3.3.1. Vacío

De acuerdo con la definición de la sociedad americana de vacío (1958) el término vacío se refiere a un espacio dado el cual contiene un gas que está a una presión menor que la atmosférica, es decir, que tiene una densidad menor de  $2.5 \times 10^{19}$  *moleculas/cm<sup>3</sup>* [43].

Se hace una clasificación de los diferentes niveles de vacío (presión) a los que se puede llegar, para escalas que van desde presión atmosférica a  $10^{-2}$  torr se le conoce como vacío bajo o burdo, para escalas que van de entre  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  torr se la llama alto vacío, y para escalas por debajo de  $10^{-8}$  Torr se le llama ultra alto vacío [43]

Conforme el vacío aumenta, es decir, conforme la presión disminuye, la composición del aire dentro de la cámara también cambia. En el rango de alto vacío el principal componente es vapor de agua, que puede constituir del 70% al 90%, en el ultra alto vacío el principal componente es hidrógeno.

Para poder medir la presión en una cámara de vacío, se han desarrollado diferentes dispositivos, ya que no es posible medir el vacío burdo y el alto vacío de la misma forma, en general se usan medidores mecánicos para medir presiones desde la atmosférica hasta presiones de  $10^{-3}$  Torr, y medidores por ionización para presiones de  $10^{-3}$  hasta  $10^{-13}$  Torr.

#### 3.3.2. Naturaleza y presión del gas residual dentro de la cámara

En general se sabe que la condición que se debe satisfacer para llevar a cabo una buena evaporación es que el camino libre medio de recorrido de los átomos del gas residual dentro

de la cámara debe ser mucho mayor comparado con la distancia de la fuente al sustrato. Bajo esta condición los átomos evaporados reducen la probabilidad de colisionar con los átomos del gas residual dentro de la cámara. Para un sistema de laboratorio, de unas decenas de centímetros se tiene que la condición de camino libre medio se satisface a una presión del orden de  $10^{-5}$  torr.

Hay otra condición que se debe considerar, está relacionada con la tasa a la cual los átomos del gas residual chocan con la superficie del sustrato durante el depósito de la película. De la teoría cinética de los gases se tiene que el número de átomos o moléculas de gas a una presión  $P$  y temperatura absoluta  $T$  que cubren un área unitaria plana en la unidad del tiempo está dado por [42]:

$$N = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad 3.1$$

Para el oxígeno a una presión de  $10^{-5}$  torr a temperatura ambiente el valor de  $N$  es  $5.2 \times 10^{15}$  átomos  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Si tomamos el área ocupada por un átomo de oxígeno en la superficie que es de  $\sim 1.4 \text{ \AA}^2$ , se ve que a esta presión la tasa a la cual los átomos del gas residual impactan con el sustrato es tal que se forma una película mono-molecular en  $\sim 1\text{s}$ . Debido a que esta tasa de depósito no es pequeña comparada con las condiciones de condensación del material en las condiciones de evaporación normales, es claro que la interferencia de las moléculas del gas de residuo deben evitarse, lo cual se consigue reduciendo aún más la presión del gas residual en la cámara de vacío.

Es claro que para cualquier trabajo de evaporación en el que ocurre un proceso de condensación en alto vacío es preferible evitar el uso de grasa en las uniones, para evitar la adhesión de contaminantes innecesarios.

### 3.3.3. Influencia de la tasa de evaporación

Variar la tasa de evaporación afecta directamente a la intensidad del haz de condensación y también a la velocidad media de arribo de los átomos al sustrato, lo cual juega un papel importante en cuanto a la transmitancia y la microestructura y por tanto la rugosidad de las películas. Semaltianos [33] reporta que las películas de aluminio depositadas sobre cuarzo con espesores mayores a 50nm con una tasa grande de evaporación  $>10 \text{ \AA}/\text{s}$ , muestran continuidad en su superficie y una rugosidad (que es independiente del espesor) mucho mayor comparada con las películas depositadas a tasas bajas de evaporación, además estas últimas presentan una mejor transmitancia en el espectro visible, la cual se va reduciendo conforme aumenta el espesor de la película, concluyendo que las películas más efectivas como conductores semitransparentes son aquellas crecidas con una tasa de evaporación de entre 6 y  $10 \text{ \AA}/\text{s}$ .

### 3.3.4. Intensidad del haz de átomos que llegan al sustrato

El material que se va a evaporar debe estar en un crisol adecuado cuya temperatura pueda ser controlada ya que esta es crucial para la evaporación. Generalmente bajo condiciones normales de evaporación, el camino libre medio de los átomos evaporados es mucho mayor comparado con las dimensiones de la fuente. La intensidad  $I$  del haz de átomos que llegan a un sustrato plano de área  $A$  que forma un ángulo  $\theta$  con la normal obedece la ecuación [42]:

$$I = \frac{N_0}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \frac{\rho A}{\pi y^2} \cos^4 \theta \quad 3.2$$

Donde  $N_0$  es el número de Avogadro,  $R$  la constante del gas ideal,  $M$  el peso molecular del material que se está evaporando,  $y$  la distancia del blanco a la fuente en dirección normal y  $\rho$  la densidad del material evaporar.

El crisol es calentado por efecto Joule al hacer pasar una corriente a través de él. Para crisoles hechos de algún metal es fácil lograr que la temperatura de calentamiento tenga una distribución uniforme, sin embargo para muchas sustancias no existe un metal adecuado, afortunadamente para el aluminio se pueden usar crisoles de tungsteno, grafito, porcelana, cuarzo, etc.

### 3.3.5. Proceso de condensación (Teoría de adsorción de Frenkel)

El fracaso de condensación de los átomos evaporados sobre un sustrato que se encuentra a una temperatura menor que el punto de ebullición del metal evaporado es un indicador de que los átomos no pueden ser adsorbidos por la superficie del sustrato inmediatamente después de que llegan, la razón de esto está en la existencia de una capa de aire en la superficie del sustrato la cual evita la condensación.

Frenkel postula que los átomos son libres de moverse sobre la superficie una vez que llegan y lo pueden hacer durante cierto tiempo libre medio  $\tau$  después del cual se re-evaporan. Sin embargo estos pueden chocar con otros átomos mientras se encuentran en la superficie y así formar pares. El tiempo libre medio de tales pares es mucho mayor que el de un átomo aislado, así que con la formación de pares la posibilidad de más colisiones aumenta generando un núcleo que facilita el crecimiento de una película [42].

## 4. Técnicas de caracterización de películas delgadas

Para llevar a cabo la caracterización de las películas delgadas, es decir, para conocer sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, existen diversas técnicas, a continuación se brinda una breve descripción de las que se usaron en este trabajo.

### 4.1. Perfilometría de contacto

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial, basada en un estilote. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilote mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra Figura 4.1.1.

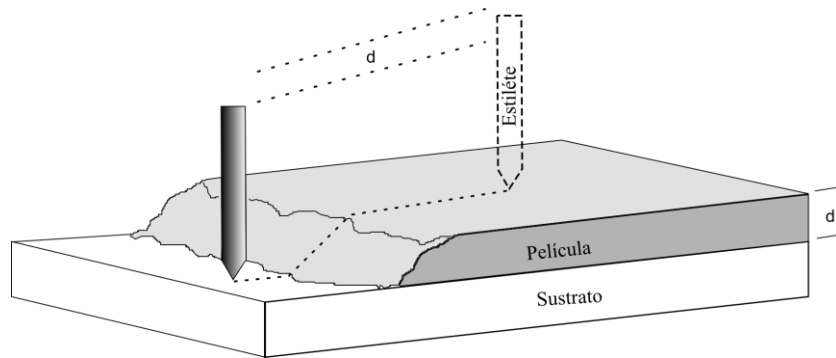


Figura 4.1.1 Perfilometría de contacto: se barre con un estilote la superficie del sustrato seguida de la superficie de la película, como la presión se mantiene constante es posible conocer el desplazamiento vertical del estilote el cual es precisamente el espesor de la película.

### 4.2. Espectroscopia UV-Vis

La medición del espesor de películas delgadas transparentes se puede realizar de forma rápida, precisa y no destructiva mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis, la cual hace uso del fenómeno interferencia que se observa al hacer pasar un haz de luz monocromática a través de la película ( y el sustrato), que se presupone transparente en el espectro visible. Experimentalmente, se miden la reflectancia o la transmitancia óptica de la película y el sustrato en función de:

- 1) El ángulo de incidencia con longitud de onda fija
- 2) Longitud de onda con ángulo de incidencia fijo

La primera de estas técnicas es conocida como VAMFO (Variable Angle Monochromtic Fringe Observation); La segunda se conoce como CARIS (Constant Angle Reflección Interference Spectroscopy) cuando se mide la reflectancia, en caso de medir la transmitancia se suele denominar CATIS (Constant Angle Transmission Interference Spectroscopy) [44].

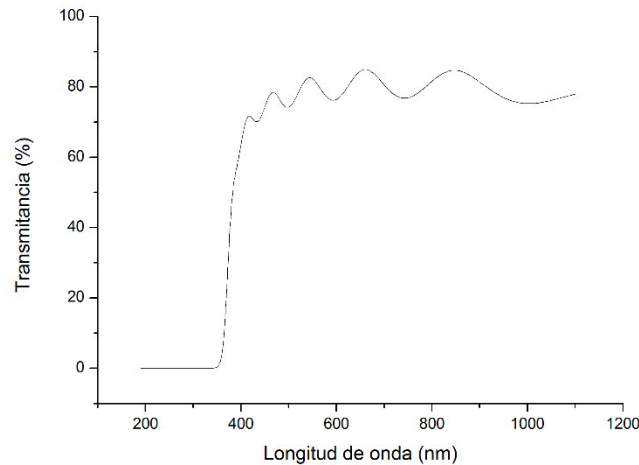


Figura 4.2.1 Espectro de transmitancia típico de una película delgada de ZnO:Al obtenido mediante CATIS.

Para determinar el espesor de la película es necesario conocer la longitud de onda en la cual se presentan máximos o mínimos de interferencia Figura 4.2.1, estos valores se usan de forma combinada con el índice de refracción  $n$  de la película en cuestión y el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie de la película. El espesor viene dado por la ecuación [44]:

$$t = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_1^2 - \sin^2\theta_o)^{1/2}} \quad 4.1$$

Donde  $\lambda_a, \lambda_b$  son las longitudes de onda a las que se encuentran dos máximos o mínimos y  $M_{ab}$  el número de franjas que están comprendidos entre estos dos máximos (mínimos), si se toman máximos o mínimos consecutivos  $M_{ab} = 1$ . También se podrían tomar un máximo y un mínimo consecutivos, en este caso  $M_{ab} = 1/2$  etc [44]. Si el ángulo de incidencia es de  $0^\circ$  y tomamos dos máximos (mínimos) consecutivos la ecuación 4.1 se reduce a:

$$t = \frac{\lambda_a\lambda_b}{2n_1(\lambda_a - \lambda_b)} \quad 4.2$$

### 4.3. Método de cuatro puntas

Conocer la resistividad o la conductividad de un material es indispensable cuando se realiza la caracterización de un contacto conductor [13, 32] o semiconductor [30, 45], ya que esta contribuye a la resistencia, capacitancia, voltaje límite de degradación de los portadores de carga por calentamiento en las estructuras MOS, entre otros parámetros de los dispositivos en serie.

La resistividad depende de la densidad de electrones y huecos así como de sus respectivas movilidades  $\mu_n, \mu_p$  de acuerdo a la expresión:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad 4.3$$

Por lo que  $\rho$  se puede obtener midiendo la densidad de portadores y las movilidades. En materiales extrínsecos en los cuales la densidad de los portadores de carga mayoritarios es mucho mayor comparado con la densidad de los portadores de carga minoritarios, basta con conocer la densidad de los portadores mayoritarios y su movilidad. Sin embargo en la práctica no se puede conocer de forma directa estos parámetros, por lo que se debe recurrir a métodos indirectos para conocer la resistividad. La técnica más usada para este fin es el método de cuatro puntas, que sin embargo solo nos brinda información sobre la resistividad, más adelante veremos la técnica de medición Hall que nos permite conocer la densidad de portadores mayoritarios, su respectiva movilidad además que nos indica si se trata de electrones o huecos.

Para derivar una expresión para la resistividad por el método de cuatro puntas podemos comenzar usando una geometría simple, como la mostrada en la Figura 4.3.1 (a). El campo eléctrico  $\varepsilon$  está relacionado con la densidad de corriente  $J$ , la resistividad  $\rho$ , y el voltaje  $V$  mediante la expresión:

$$\varepsilon = J\rho = -\frac{dV}{dr} ; J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad 4.4$$

El voltaje en el punto P a una distancia  $r$  de la punta de prueba está dado por:

$$\int_0^V dV = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad 4.5$$

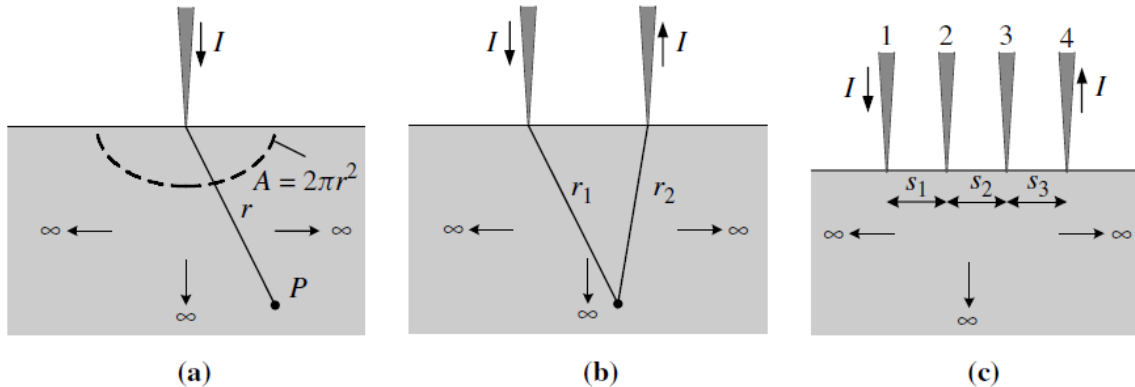


Figura 4.3.1 (a) Método de una punta, (b) Método de dos puntas, (c) Método de cuatro puntas colineales, las tres muestran el flujo de corriente [46]

Para la configuración de la Figura 4.3.1(b), siguiendo el mismo razonamiento, el voltaje está dado por:

$$V = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} \quad 4.6$$

Donde  $r_1$  y  $r_2$  son las distancias del punto P a las puntas de prueba 1 y 2 respectivamente. El signo menos indica que la corriente entra por la punta de prueba 2. Usando esta última



expresión, para las puntas de prueba 1, 2, 3, y 4 espaciadas por  $s_1, s_2, s_3$  como en la Figura 4.3.1(c), el voltaje en la punta 2 es:

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad 4.7$$

Y el voltaje en la punta de prueba 3 es:

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad 4.8$$

El voltaje total entre las puntas 2 y 3 es  $V = V_{23} = V_2 - V_3$ , por lo tanto:

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad 4.9$$

Finalmente resolviendo para la resistividad:

$$\rho = \frac{2\pi}{\left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right)} \frac{V}{I} \quad 4.10$$

Generalmente la resistividad se expresa en unidades de ohm-cm, el voltaje se mide en volts, la corriente en amperes y el espaciamento  $s$  en cm. Si los espaciamentos  $s_1, s_2$  y  $s_3$  son iguales la ecuación 4.10 se reduce a:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad 4.11$$

Sin embargo, los materiales, en general, no tienen una extensión infinita en ninguna de sus dimensiones como lo requiere la ecuación 4.11, por lo que es necesario agregar un factor  $F$  de corrección de la forma:

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad 4.12$$

Se han hecho diferentes correcciones por diferentes métodos para la resistividad medida por cuatro puntas [47, 48, 49]. El factor de corrección que se usa aquí está relacionado con el espesor y las dimensiones laterales de una película delgada, éste se ha calculado por varios métodos y requiere que las puntas de prueba sean colineales y equidistantes, la derivación de este factor se ha hecho por Weller [47] y está dado por:

$$F = \frac{t}{2s \ln(2)} \quad 4.13$$

Donde  $t$  es el espesor de la película.

Sustituyendo este factor de corrección en la ecuación 4.124.13 la resistividad se reduce a:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad 4.14$$

#### 4.4. Efecto Hall, método de van der Paw

El efecto Hall es la técnica más usada para medir las propiedades de transporte y evaluar la calidad de películas epitaxiales. Para materiales conductores y semiconductores este método proporciona la concentración de portadores, su tipo (electrones o huecos) y su movilidad. El coeficiente Hall y la resistividad  $\rho$  se determinan experimentalmente y luego se relacionan con los parámetros eléctricos (para materiales tipo n) a través de las siguientes ecuaciones [22]:

$$R_H = \frac{r_H}{ne} \quad 4.15$$

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad 4.16$$

Donde  $n$  es la concentración de electrones libres  $e$  es la carga elemental  $\mu_H$  la movilidad Hall y  $r_H$  el factor de dispersión que depende del mecanismo de dispersión.

En muchos casos la resistividad así como el coeficiente Hall de un material conductor se mide cortando la muestra en forma de barra Figura 4.4.1.

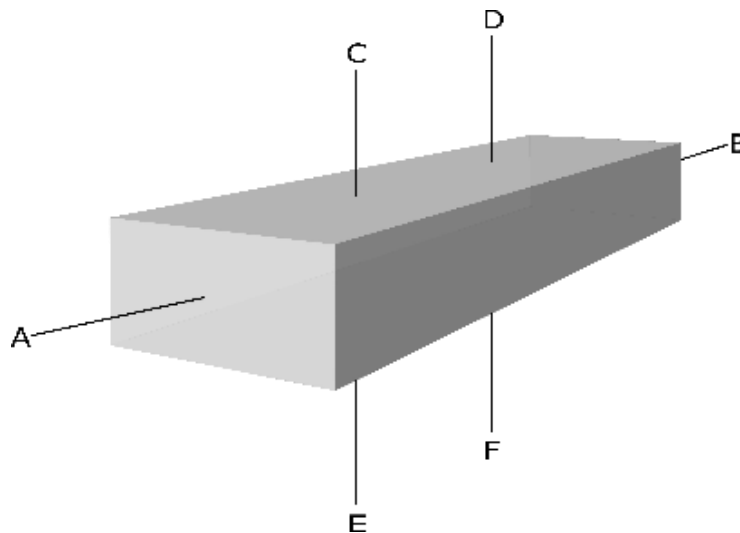


Figura 4.4.1 Forma clásica en barra de una muestra para medir resistividad y efecto Hall

Se hace pasar una corriente por los contactos A y B, y se mide la diferencia de potencial en los contactos C, D, E y F que están fijos a la barra. La resistividad es derivada del potencial en los

puntos C y D o E y F, también se puede medir en C y E o D y F. Los contactos A y B deben estar suficientemente lejos (aproximadamente son dos órdenes de magnitud respecto al espesor de la muestra) de los puntos C, D, E y F para asegurar que las líneas de corriente son suficientemente paralelas y que estas no cambian cuando se aplique un campo magnético.

Sin embargo, no siempre es posible tener la muestra en forma de barra por lo que para poder medir la resistividad y el efecto Hall en una muestra más complicada se requiere otra configuración. Un ejemplo de esto lo ofrece la muestra en forma de puente Figura 4.4.2.

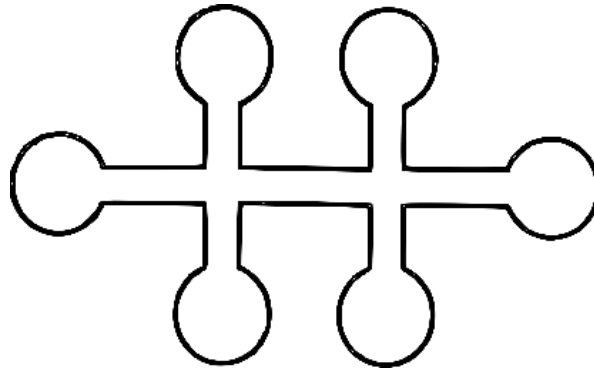


Figura 4.4.2 Muestra en forma de puente, acondicionado con grandes áreas como contactos óhmicos [50].

Las áreas grandes de las terminales tienen la función de contactos óhmicos. Este es un ejemplo de que para medir la resistividad y el efecto hall de una muestra no es necesario conocer el patrón de la corriente si se satisfacen las siguientes condiciones:

- 1) Los contactos se encuentran en el contorno de la muestra
- 2) Los contactos son pequeños en comparación con el espesor de la muestra.
- 3) El espesor de la muestra es uniforme
- 4) La superficie de la muestra es simplemente conexa, es decir que no tiene huecos.

Consideremos una muestra plana de un material conductor de forma arbitraria con contactos sucesivos A, B, C y D, colocados en lugares arbitrarios en el contorno de la muestra Figura 4.4.3

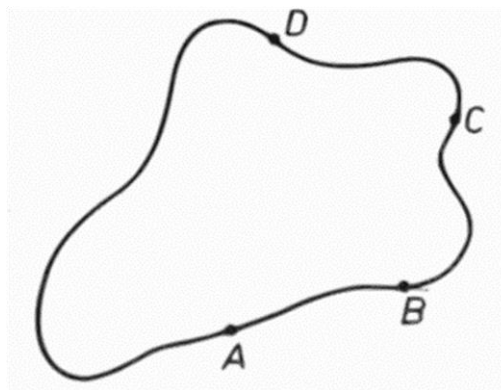


Figura 4.4.3 Muestra de forma arbitraria con pequeños contactos distribuidos a lo largo del contorno de ésta, en acuerdo a las condiciones propuestas [50].

Se define la resistencia  $R_{AB,CD}$  como la diferencia de potencial  $V_D - V_C$  entre los contactos DC, por unidad de corriente que pasa a través de los contactos AB. De forma similar se define la resistencia  $R_{BC,DA}$ . Estas resistencias satisfacen la ecuación 4.17 deducida por J.L Van der Pauw [50]:

$$\exp\left(-\pi R_{AB,CD} \frac{d}{\rho}\right) + \exp\left(-\pi R_{BC,DA} \frac{d}{\rho}\right) = 1 \quad 4.17$$

Esta ecuación muestra que para conocer la resistividad de una muestra plana es suficiente tener contactos pequeños distribuidos a lo largo del contorno de esta, medir las resistencias  $R_{AB,CD}$ ,  $R_{BC,DA}$  y conocer el espesor de la muestra. La solución para  $\rho$  de esta ecuación es:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} + f\left(\frac{R_{BC,DA}}{R_{AB,CD}}\right) \quad 4.18$$

Donde  $f$  es una función que depende solamente de la razón  $R_{BC,DA}/R_{AB,CD}$ , y tiene la forma aproximada:

$$f = 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^4 \left(\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12}\right) \quad 4.19$$

La movilidad de los portadores de carga se puede calcular midiendo el cambio en la resistencia  $R_{BD,AC}$ , en particular cuando un campo magnético es aplicado de forma perpendicular a la muestra. La movilidad está dada por:

$$\mu = \frac{d \Delta R_{BD,AC}}{B \rho} \quad 4.20$$

#### 4.5. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica permite determinar la distancia entre diferentes planos de un cristal haciendo uso de la ley de Bragg, ecuación 4.21, esto se logra usando rayos X de longitud de onda bien conocida y midiendo el ángulo  $\theta$ , lo cual nos brinda información acerca de la estructura del cristal. También se puede llevar a cabo el proceso inverso, conociendo la distancia  $d$  entre planos de un cristal y midiendo el ángulo  $\theta$ , se puede determinar la longitud de los rayos  $x$  que se está usando, suele llamarse espectroscopia de rayos X.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad 4.21$$

La Figura 4.5.1 muestra la forma general de un espectrómetro de rayos X. Los rayos X salen del tubo T, inciden sobre un cristal C que se encuentra en el centro de un círculo, éste se puede rotar alrededor del eje O para cambiar el ángulo de incidencia

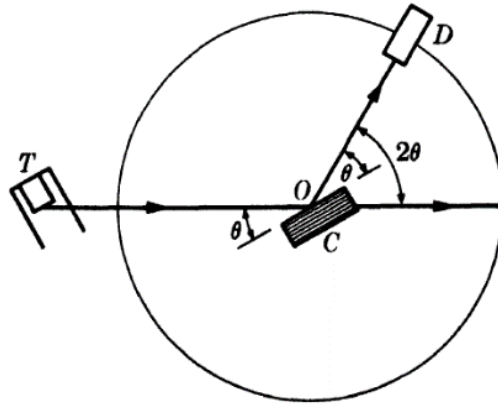


Figura 4.5.1 Esquema de un espectrómetro de rayos X [51]

D es una cámara de ionización o algún otro implemento que permita medir la intensidad de los rayos X difractados; éste también se puede rotar alrededor del eje O para acomodarse en alguna posición específica. El cristal está generalmente cortado de tal forma que provee un conjunto de planos, de distancia interplanar conocida, paralelos a la superficie. Una vez que se mide la intensidad de los rayos X difractados se usa la ley de Bragg, con el máximo de intensidad, para conocer la longitud de onda, este proceso se repite varias veces con diferentes ángulos de incidencia  $\theta$ . Por el contrario, si se busca conocer la estructura del material, se usa una  $\lambda$  conocida y en lugar del cristal se coloca el material bajo estudio.

De las mediciones de intensidad se obtiene un difractograma, como el de la Figura 4.5.2, de intensidad contra el ángulo medido en escala  $2\theta$ , cuyos máximos corresponden a los planos que producen interferencia constructiva, a estos se les asocian los índices de Miller.

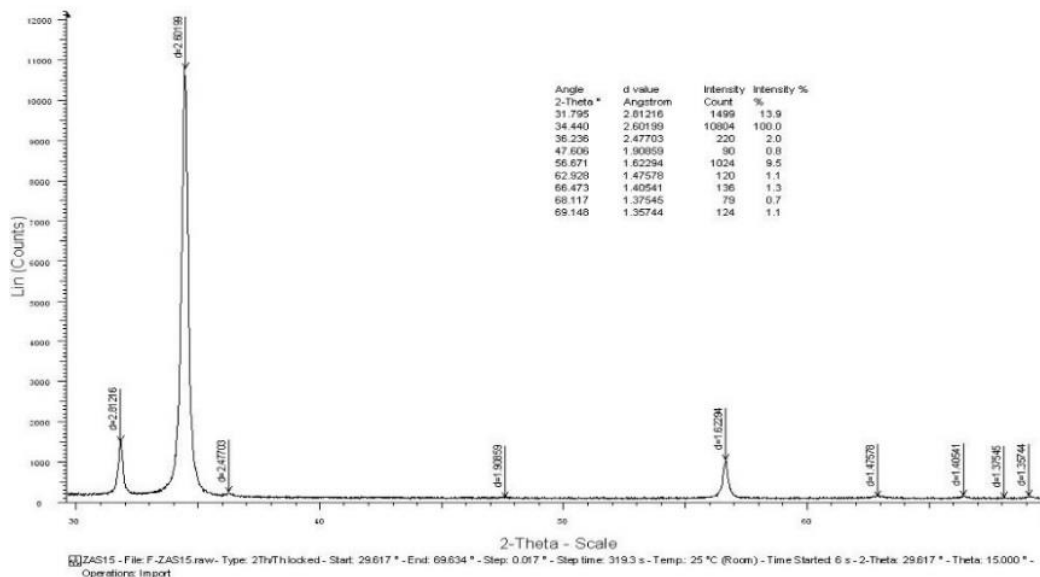


Figura 4.5.2 Difractograma típico obtenido mediante DRX.

#### 4.6. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) o microscopía de barrido (SFM) es un tipo de microscopía de alta resolución que nos brinda información sobre la topografía de la muestra. Esta técnica consiste de un cantilever en cuyo extremo se encuentra una punta afilada (sonda) que se utiliza para escanear la superficie de la muestra. La medición se realiza mediante el "tacto" de una sonda mecánica con la superficie. El cantilever es típicamente de silicio o nitruro de silicio cuya punta tiene un radio de curvatura del orden de nanómetros. Cuando la punta se pone en proximidad de una superficie de la muestra, las fuerzas entre la punta y la muestra provoca la deflexión del cantilever de acuerdo con la ley de Hooke  $F=-kx$ . Dependiendo de la situación, las fuerzas que se miden en AFM incluyen fuerza mecánicas de contacto, fuerzas de van der Waals, fuerzas capilares, enlace químico, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, las fuerzas de Casimir, las fuerzas de solvatación, etc. Junto con la fuerza, se pueden medir de forma simultánea otras magnitudes mediante el uso de sondas especializadas. La deflexión se mide utilizando un punto láser reflejado desde la superficie superior del cantilever en una matriz de fotodiodos. Otros métodos que se utilizan incluyen interferometría óptica, detección capacitiva o cantilevers piezoresistivos. Si la punta hace un escaneo a una altura constante, existiría el riesgo de que la punta choque con la superficie, causando daños, por lo que, en la mayoría de los casos se emplea un mecanismo de retroalimentación para ajustar la distancia de punta a la muestra, y mantener una fuerza constante entre la punta y la muestra. La técnica de AFM puede llevarse a cabo mediante la operación en una serie de modos, dependiendo de la aplicación. En general, los posibles modos de imagen se dividen en modo estático (también llamado de contacto) y modo dinámico (sin contacto o "tapping") en el que se hace vibrar el cantilever [52].

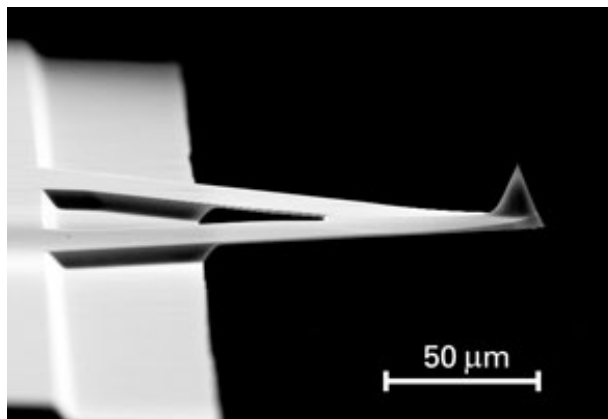


Figura 4.6.1 Imagen obtenida mediante SEM de un cantiléver triangula SPM con punta de prueba [53]

## 5. Síntesis de películas delgadas de ZnO:Al y Al

La síntesis de las películas de ZnO:Al así como de depósito de las películas de Al, se llevan a cabo mediante diferentes procesos que se han aprendido y perfeccionado a lo largo del desarrollo de este trabajo, a continuación se explica en forma general el proceso a seguir para cada una de las películas.

### 5.1. Películas delgadas de aluminio

El sistema que se usó para depositar las películas de aluminio está constituido por una cámara de vacío conectada a una bomba difusora de aceite y una bomba mecánica de aceite. La bomba de difusión tiene una trampa fría que a su vez está conectada a un Dewar para proveer el nitrógeno líquido. Para medir la presión interna, la cámara de vacío está equipada con dos barómetros, uno para medir presiones de vacío burdo ( $10^{-3}$  torr), y el otro para medir presiones alto vacío ( $10^{-6}$  torr) Figura 5.1.2

La cámara de vacío a su vez está constituida por un cilindro de vidrio que juega el papel de cámara, en el interior cuenta con dos terminales en las cuales se coloca el crisol de tungsteno, un medidor de espesores de cristal de cuarzo, un porta mascarillas, que es donde se coloca el sustrato y un shutter Figura 5.1.3.

El proceso de elaboración de una película delgada de aluminio lo podemos dividir en tres etapas que se describen a continuación.

#### 5.1.1. Limpieza de los sustratos

Los sustratos de vidrio Lauka de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  se someten a un baño ultrasónico durante 5 minutos con diferentes solventes de forma alternada, primero se sumergen en tricloroetileno para eliminar los rastros de grasa y otros contaminantes superficiales, posteriormente son enjuagados con metanol, después con acetona y finalmente con metanol, y se dejan sumergidos en este último para mantenerlos limpios para su uso posterior. Este proceso se lleva a cabo dentro de una campa de extracción para evitar respirar los solventes.

#### 5.1.2. Colocación del sustrato y evaporación

Se usan 15 cm de alambre de aluminio con diámetro de 1 mm y pureza del 99.999% Sigma Aldrich, que son alrededor de 35 mg en cada evaporación. Se forma un rollito con el alambre para poder colocarlo en el crisol que es de tungsteno R.D Mathis Figura 5.1.1.

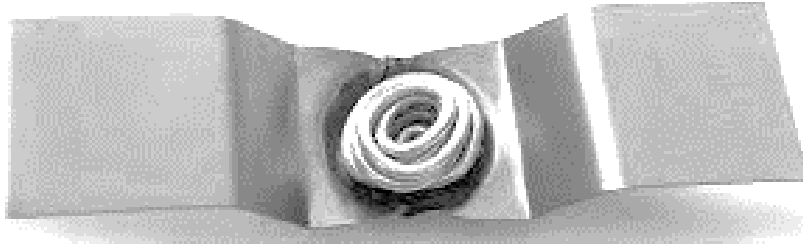


Figura 5.1.1 Rollo de alambre de aluminio sobre crisol de tungsteno

Para hacer una película de aluminio no se requiere de ningún tipo de mascarilla, por lo que los sustratos se colocan en la mira directa del crisol, de tal forma que puedan ser cubiertos por el shutter antes de la evaporación.



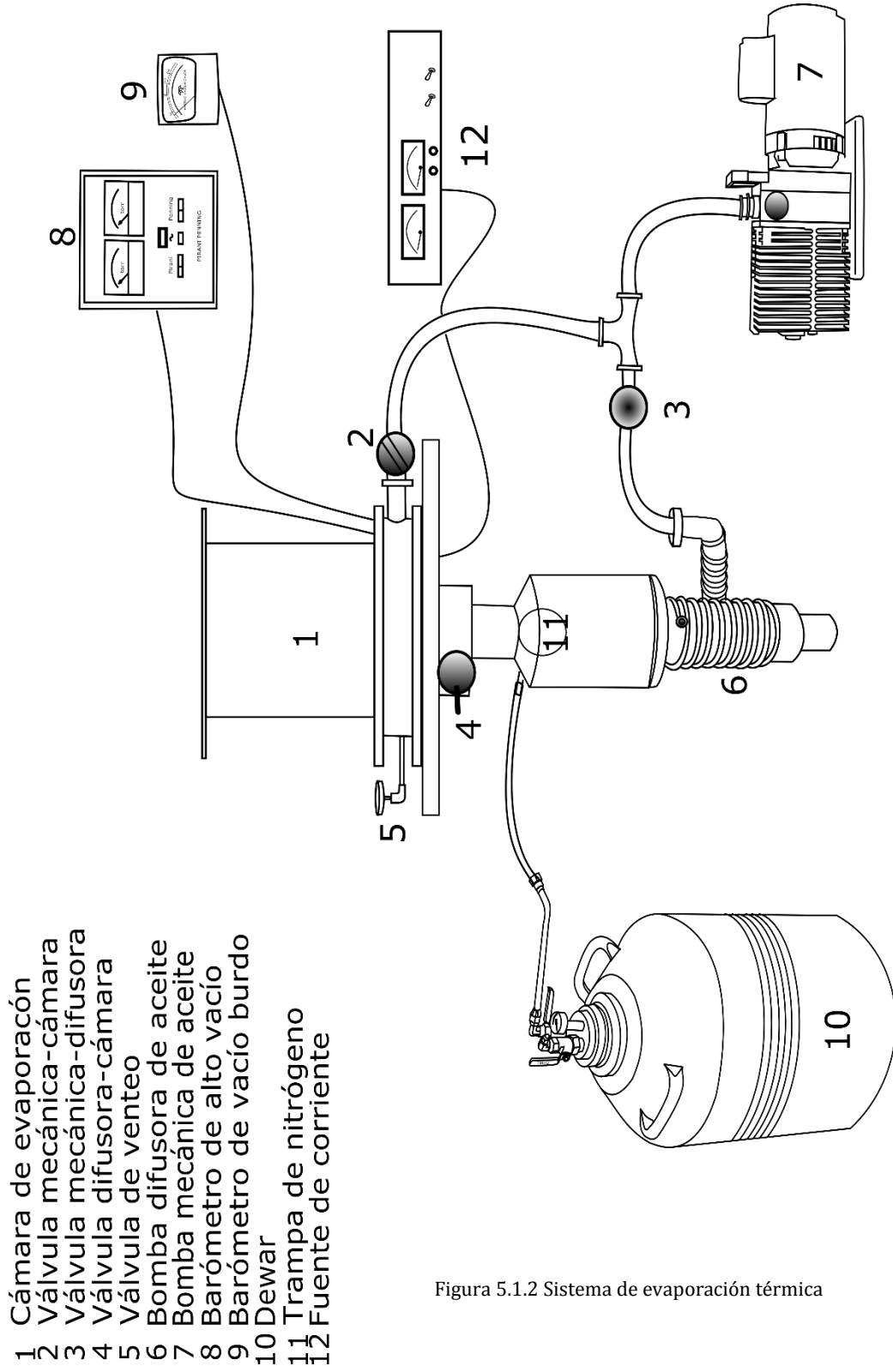


Figura 5.1.2 Sistema de evaporación térmica

Antes de realizar la evaporación es necesario calentar la bomba de difusión durante un lapso de media hora para que esta alcance la temperatura óptima de operación. Una vez que está en funcionamiento, se hace vacío burdo con la bomba mecánica y después con la bomba de difusión se hace alto vacío. Una vez alcanzada la presión alrededor de  $7 \times 10^{-6}$  torr, que tarda en promedio 60 min, se puede llevar a cabo la evaporación [54].

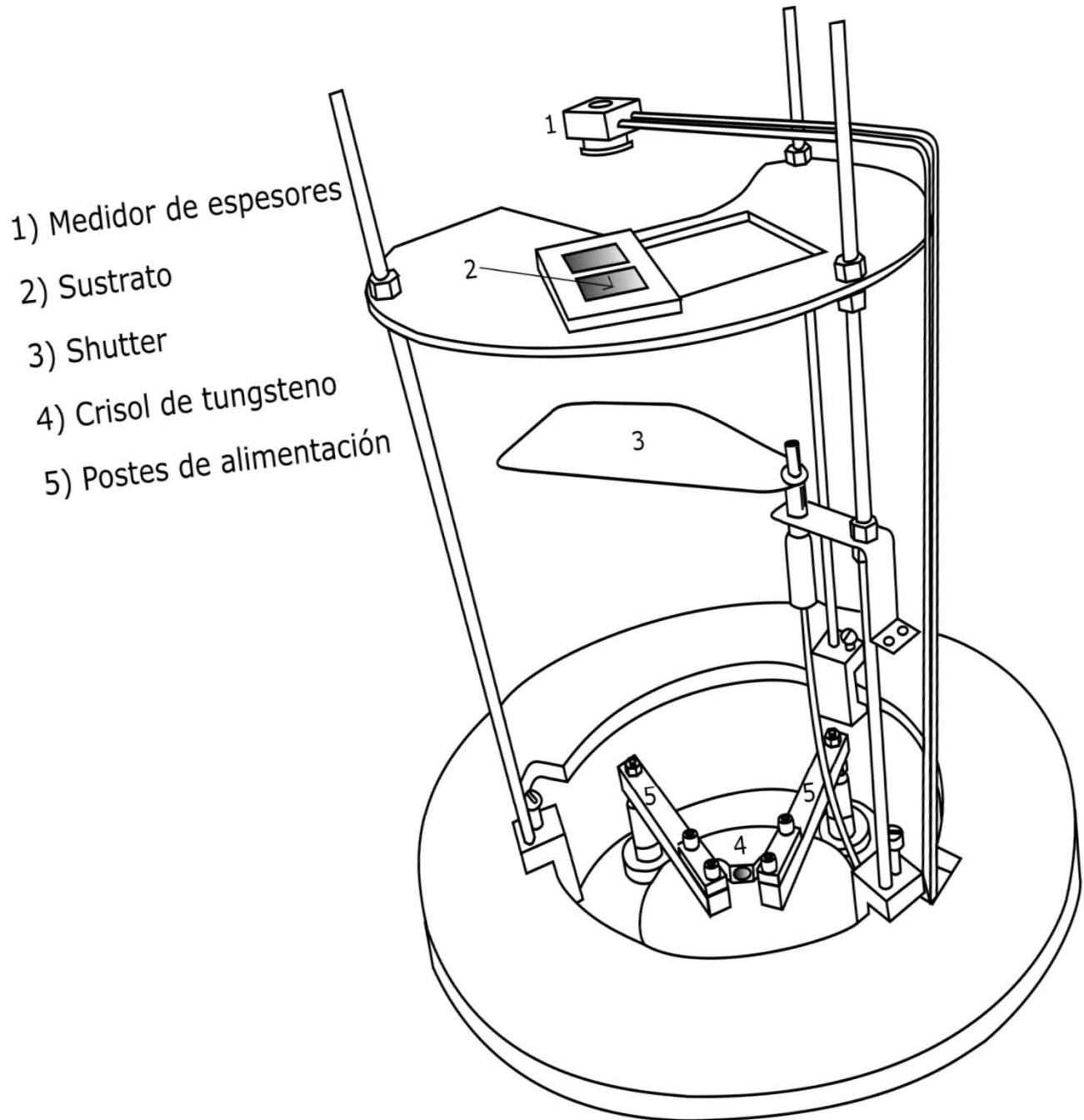


Figura 5.1.3 Interior de la cámara de vacío del sistema de evaporación térmica de metales.

El aluminio se funde al calentar el crisol haciendo que circule a través de él una corriente de 50 A, el shutter debe estar colocado entre el crisol y los sustratos para que las impurezas que se evaporan durante el calentamiento del aluminio no se depositen en el sustrato y afecten la adherencia del aluminio sobre el vidrio. La tasa de depósito óptima para crecer la película está entre 6 y 10 Å/s [33], la cual se alcanza suministrando entre 70 y 80 A a las terminales de la evaporadora. Para poder monitorear el crecimiento de la película se usa el software Q-Pod, el cual muestra la tasa de crecimiento, el espesor y la gráfica de espesor vs tiempo (Å /min) Figura 5.1.4.

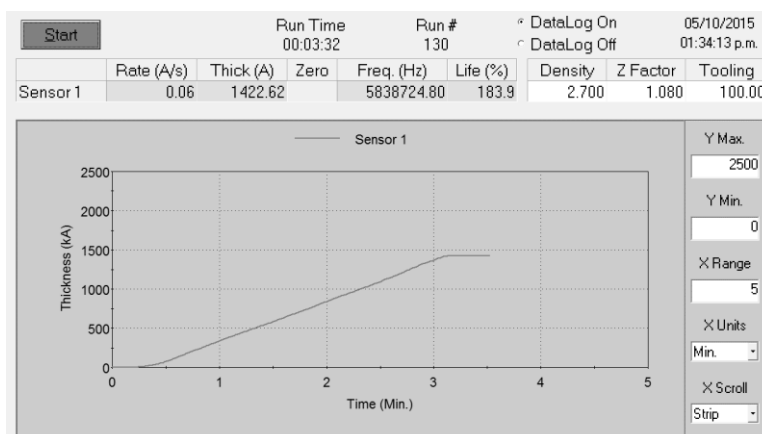


Figura 5.1.4 Interfaz del software Q-Pod: Muestra la gráfica de crecimiento de una película de 1400 Å.

### 5.1.3. Retiro del sustrato

Para poder retirar las muestras de la cámara de evaporación es necesario dejar enfriar el interior media hora como mínimo, esto es con el fin de evitar un crecimiento abrupto de una capa de óxido de aluminio favorecido por la temperatura.

## 5.2. Películas delgadas de ZnO:Al

De igual forma para la síntesis de estas películas podemos dividirlos en tres etapas, el lavado de sustratos, que es exactamente el mismo que en el caso de las películas de aluminio, preparación de la solución precursora y el depósito.

El sistema usado para la síntesis de las películas consiste en una cámara cubica acondicionada con un extractor de gases. En su interior se encuentra un baño de estaño, cuya temperatura se puede variar con un control de temperatura conectado a 4 resistencias de barra, también cuenta con un humidificador de uso médico *Sunshine*. Para complementar estos dispositivos se usan, un cilindro nebulizador y una campana de depósito de vidrio pyrex (ambos diseñados en el laboratorio por el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón) conectados mediante una manguera de teflón para altas temperaturas. Tanto el cilindro nebulizador como la campana de depósito están conectados a dos suministros de gas, uno de nitrógeno y el otro de aire, que permiten el control del tipo de gas que se usa para el arrastre y para la dirección del rocío Figura 5.2.1

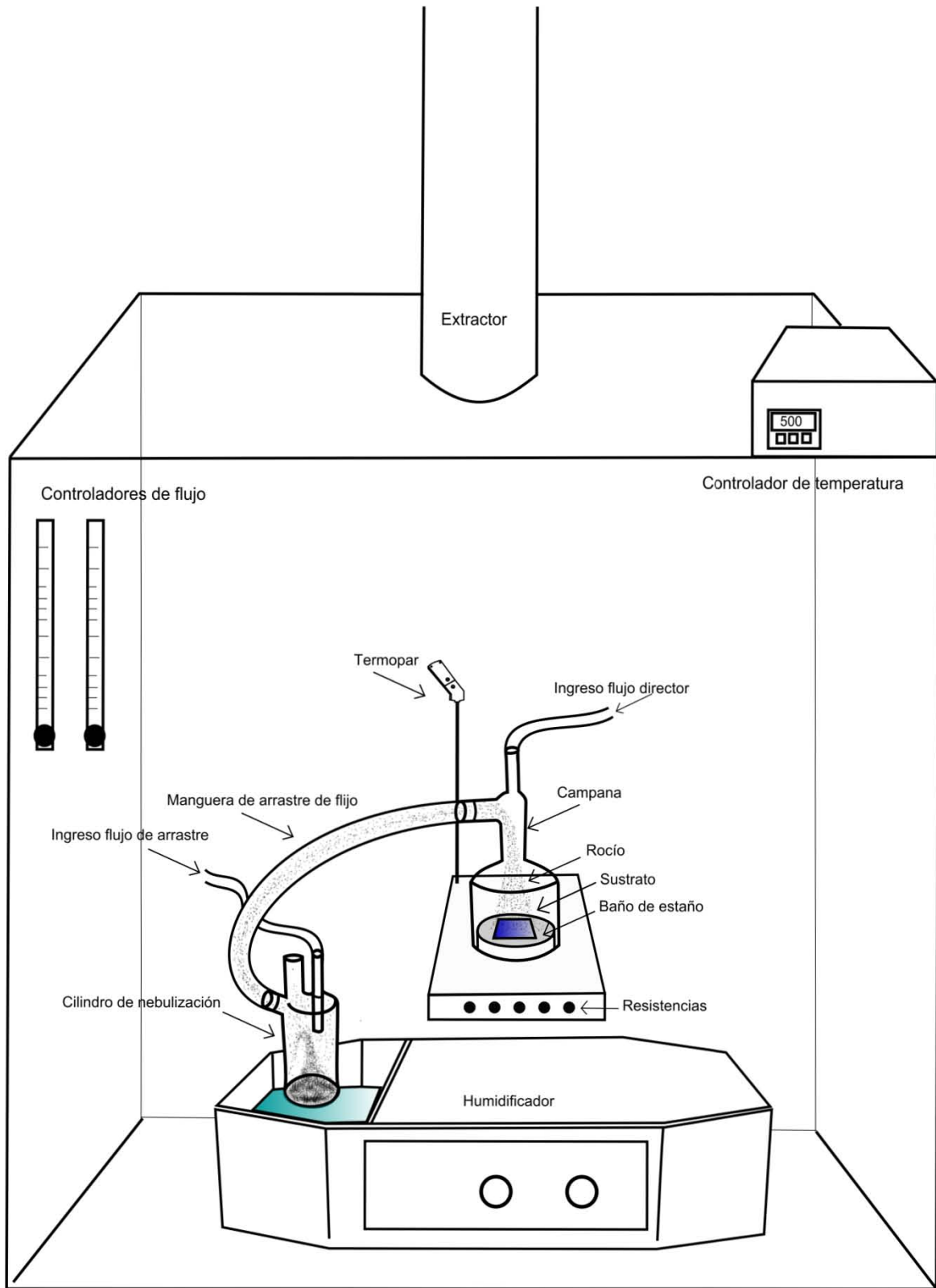


Figura 5.2.1 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico

### 5.2.1. Preparación de la solución precursora

Para preparar la solución precursora se usaron los siguientes reactivos con las respectivas proporciones.

Solventes

- 1) 87.6 partes de metanol anhidro
- 2) 10.3 partes de agua desionizada
- 3) 2.1 partes de ácido acético

Solutos

- 1) Acetato de zinc dihidratado (Sigma Aldrich 219.51 g/mol)
- 2) Acetilacetonato de Aluminio (Sigma Aldrich 324.31 g/mol)

Para calcular la cantidad en gramos de acetato de zinc dihidratado y acetilacetonato de aluminio, que se debe usar por cada litro de solución, se usaron las siguientes fórmulas respectivamente:

$$g_{Zn} = (\text{Peso molar } g/mol)(\text{molaridad } mol/L)(\text{Litros de solución } L) \quad 5.1$$

$$g_{Al} = (\text{Peso molar } g/mol)(\text{molaridad } mol/L)(\text{Litros de solución } L)(\text{Impureza } \%) \quad 5.2$$

### 5.2.2. Depósito

La cámara que se usó para el depósito no requiere estar al vacío, es decir los depósitos se realizan a presión atmosférica. Una vez seleccionada la temperatura del depósito se coloca el sustrato sobre el baño de estaño, para evitar que el estaño se pegue al vidrio usamos una oblea de silicio que se coloca entre el estaño líquido y el sustrato. El resto del proceso es el explicado en la sección 3.2.

A lo largo de la investigación se depositaron alrededor de 100 películas, de las cuales solo se reportan los resultados de algunas, ya que el resto muestra el mismo comportamiento.

Las variables que se manipularon fueron:

- 1) Temperatura del sustrato
- 2) Tiempo de depósito
- 3) Molaridad
- 4) Porcentaje de aluminio en la solución precursora

Es importante mencionar que las variables que se manipularon con mayor frecuencia fueron el tiempo de depósito y la temperatura, además que en cada depósito se varió un único parámetro, para tener mejor control sobre la muestra y sus propiedades.

Las variables que se midieron fueron;

- 1) Transmitancia
- 2) Espesor por espectroscopia UV-Vis
- 3) Espesor por perfilometría
- 4) Resistividad por cuatro puntas
- 5) Resistividad Hall
- 6) Tiempo de depósito

Las variables que se mantuvieron fijas fueron

- 1) Flujos de arrastre y director
- 2) Agua desionizada
- 3) Metanol anhidro
- 4) Ácido Acético

## 6. Resultados y discusión

Se prepararon las películas de ZnO:Al mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y se realizó un estudio de las condiciones óptimas de depósito (tipo de gas de arrastre, temperatura de sustrato, tipo de sustrato, proporciones de los precursores, solventes, y espesor) que propiciaran las mejores características de transmitancia y de resistividad eléctrica.

Para estas películas se midió la transmitancia óptica mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis, el espesor se midió aprovechando el espectro de interferencia obtenido con espectroscopia UV-Vis y la fórmula 4.2, también se obtuvo mediante perfilometría de contacto. La resistividad se midió mediante la técnica de cuatro puntas y por efecto Hall con la configuración Van Der Paw. Se realizaron estudios de estructura mediante DRX y de topografía mediante AFM.

También se crecieron películas de aluminio de alta pureza. Por cada evaporación se obtuvieron 3 muestras, las cuales se nombraron con el prefijo AlXB, agregando el número en forma ascendente, es decir AlXB01, AlXB02 etc.

Para estas películas se realizó un estudio cualitativo de cómo varía la transmitancia óptica y la resistividad eléctrica en función del espesor. La transmitancia óptica se midió con la técnica de espectroscopia UV-Vis.

Para todas estas películas se midió la resistividad eléctrica mediante la técnica de cuatro puntas y por efecto Hall con la configuración Van Der Paw y su espesor se calculó haciendo uso del software Q-Pod.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada tipo de película con cada técnica.

### 6.1. Resultados de las películas de ZnO:Al

Se realizaron depósitos con aire y con nitrógeno como gas de arrastre bajo las mismas condiciones, sobre sustratos de vidrio y cuarzo. Solo se reportan los resultados de las películas sintetizadas con nitrógeno como gas de arrastre y vidrio como sustrato, esto debido a que las películas hechas con aire presentan propiedades aislantes, y las películas depositadas en cuarzo no tienen adherencia, por lo que su caracterización no fue posible.

Se reportan la resistividad eléctrica medida por efecto Hall con una corriente de 1 mA y un campo magnético de 0.51 T, el espesor y la transmitancia promedio en el espectro visible.

### 6.1.1. Variación de las propiedades en función del aluminio

Primero se hicieron depósitos variando el porcentaje de aluminio en la solución precursora, y manteniendo una molaridad del 0.15. Los primeros depósitos que se realizaron fueron con molaridad del 0.15 M y 5% de aluminio durante 15 minutos con flujos de 5.2 l/min y 0.65 l/min de arrastre y director respectivamente, con temperatura variable de 350 a 450 ° C, posteriormente se usó una molaridad 0.15M, 3% de aluminio con flujos de 20 y 100 de arrastre y director, con temperatura variable, en el mismo rango que las anteriores, y el mismo tiempo de depósito. Los resultados se muestran en las Tabla 6.1.1 y Tabla 6.1.2

Tabla 6.1.1 Depósito durante 15 min al 0.15M, 5% de aluminio, con temperatura variable

<b>Muestra</b>	<b>ZAT43</b>	<b>ZAT45</b>	<b>ZAT46</b>	<b>ZAT47</b>	<b>ZAT48</b>
Temperatura (°C)	450	425	400	375	350
Espesor por interferencia (nm)	662	1036	1610	1347	991
Resistividad cuatro Puntas ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	9.313E-3	5.268E-3	2.948E-3	4.657E-1	3.211
Resistividad Hall ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	4.88E-3	2.9E-3	1.86E-3	3.44E-3	-----
Transmitancia (%)	78.2	75.68	80.93	81.3	76.29

Tabla 6.1.2 Depósitos durante 15 min al 0.15 M con 3% de aluminio con temperatura variable

<b>Muestra</b>	<b>ZnOAlA26</b>	<b>ZnOAlA22</b>	<b>ZnOAlA23</b>	<b>ZAT13</b>	<b>ZAT5</b>
Temperatura (°C)	450	425	400	375	350
Espesor por interferencia (nm)	1487	1239	1109	945	1180
Resistividad cuatro Puntas ( $\Omega \text{cm}$ )	6.26E-03	5.15E-03	6.12E-03	9.57E-03	-----
Resistividad Hall ( $\Omega \text{cm}$ )	2.62E-03	3.84E-03	2.01E-02	-----	-----
Transmitancia (%)	75.64	79.95	80.40	82.9	76.58

Para hacer una comparación adecuada y poder determinar cuál es el porcentaje de aluminio que más nos conviene usar en los contactos conductores graficamos la transmitancia óptica promedio (se calculó promediando la transmitancia óptica en el rango de longitudes de onda de 400 a 800 nm) y la resistividad eléctrica contra la temperatura. De esta forma observamos en la Figura 6.1.1 que las películas que presentan mejor transmitancia son las sintetizadas al 0.15M y 3% de aluminio, mientras que de la Figura 6.1.2 muestra que las películas con menor resistividad son las sintetizadas al 0.15M con 5% de aluminio.



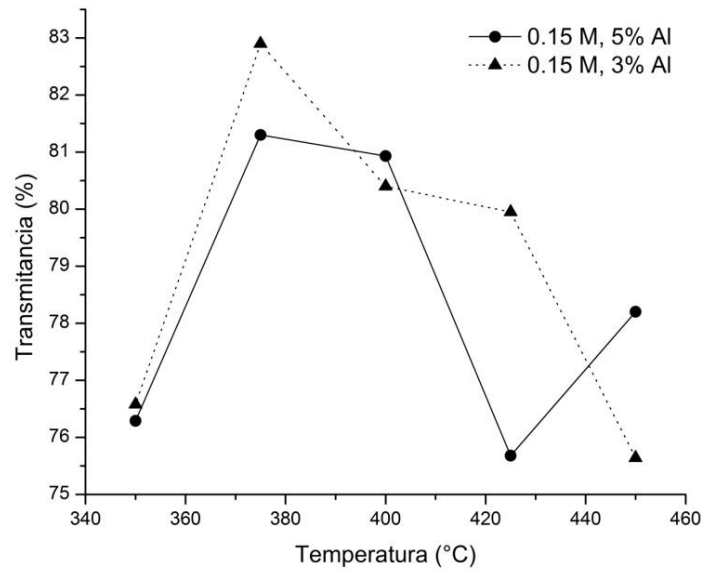


Figura 6.1.1 Transmitancia contra temperatura para los diferentes porcentajes de aluminio

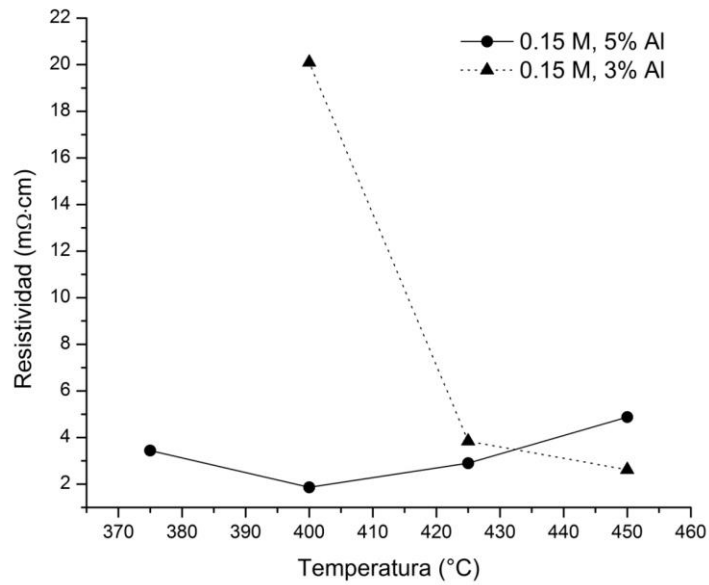


Figura 6.1.2 Resistividad contra temperatura para los diferentes porcentajes de aluminio

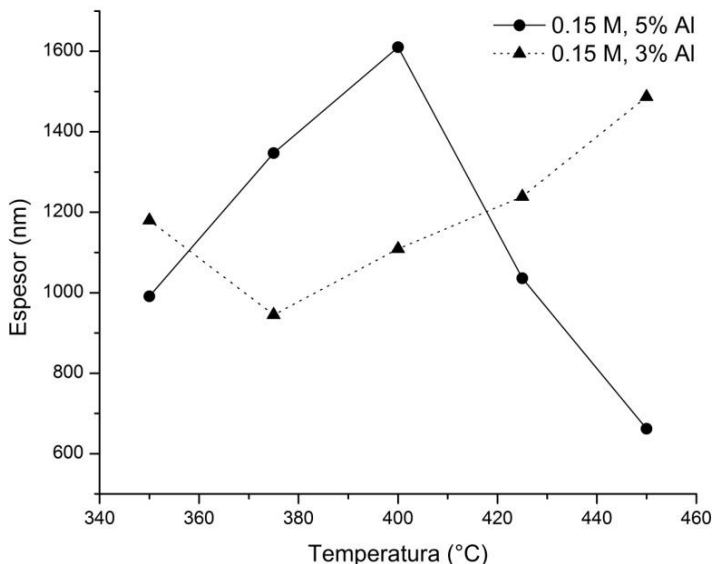


Figura 6.1.3 Variación del espesor en función de la temperatura para los diferentes porcentajes de aluminio

En la Figura 6.1.3 se puede apreciar la variación típica del espesor de las películas en función de la temperatura, al menos para la gráfica correspondiente a las películas preparadas con el 5% de aluminio, se aprecia como el espesor alcanza un máximo en 425 °C y después vuelve a reducirse. Este comportamiento no se alcanza a ver con las películas preparadas con 3% de aluminio.

Decimos que es un comportamiento típico ya que en las técnicas CVD en general hay una temperatura de depósito a partir de la cual, si la temperatura aumenta hay re-evaporación de los precursores promoviendo una tasa de depósito mucho menor como en las muestras depositadas a 425 y 450 °, mientras que si la temperatura es menor los precursores llegan aun en forma líquida al sustrato lo cual promueve una tasa de depósito menor como las muestras depositadas a 350 y 375 °C.

### 6.1.2. Variación de las propiedades en función del tiempo de depósito

La siguiente fase de la investigación está orientada a encontrar cómo evolucionan el espesor, la resistividad y la transmitancia en función del tiempo de depósito, para lo cual, se varió el tiempo de depósito de 8 a 17 minutos a una temperatura constante de 450 °C, los resultados se muestran en la Tabla 6.1.3.

Se aprecia que conforme aumenta el tiempo de depósito, el espesor de las películas aumenta, mientras que su resistividad así como su transmitancia disminuyen.

Las películas que presentan menor resistividad son las depositadas en tiempos de entre 14 y 17 minutos, mientras que sus transmitancia fueron menores respecto a las depositadas en tiempos menores, este resultado último se esperaba ya que mientras más delgada es una

película transmite más el espectro visible. Podemos decir que el tiempo adecuado de depósito, para tener una resistividad baja y una transmitancia no tan pobre (>70%) la encontramos al hacer depósitos durante 13~15 minutos. La siguiente parte de la investigación consiste en optimizar los resultados ya obtenidos para mejorar las propiedades de las películas.

Tabla 6.1.3 Películas depositadas a 450°C, se muestra como varía el espesor, la resistividad y la transmitancia en función del tiempo.

Muestra	Tiempo(minutos)	Espesor(nm)	Resistividad( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Transmitancia (%)
ZAT28	8	584	6.53E-3	80
ZAT29	11	576	5.95E-3	76.62
ZAT27	13	854	4.29E-3	74.24
ZnOALA26	14	1490	2.62E-3	75.67
ZnOALA35	15	1624	2.35E-3	74.36
ZAT24	17	1690	2.25E-3	72.81

Podemos también conocer como varía la resistividad eléctrica y la transmitancia en función del espesor, la Figura 6.1.4 muestra para los datos de la Tabla 6.1.3 que conforme aumenta el espesor de la película la resistividad así como la transmitancia disminuyen. Las películas que presentan mejor transmitancia son las de espesores menores a 1000 nm, mientras que las de espesores mayores a 1000 nm tienen valores de resistividad menores.

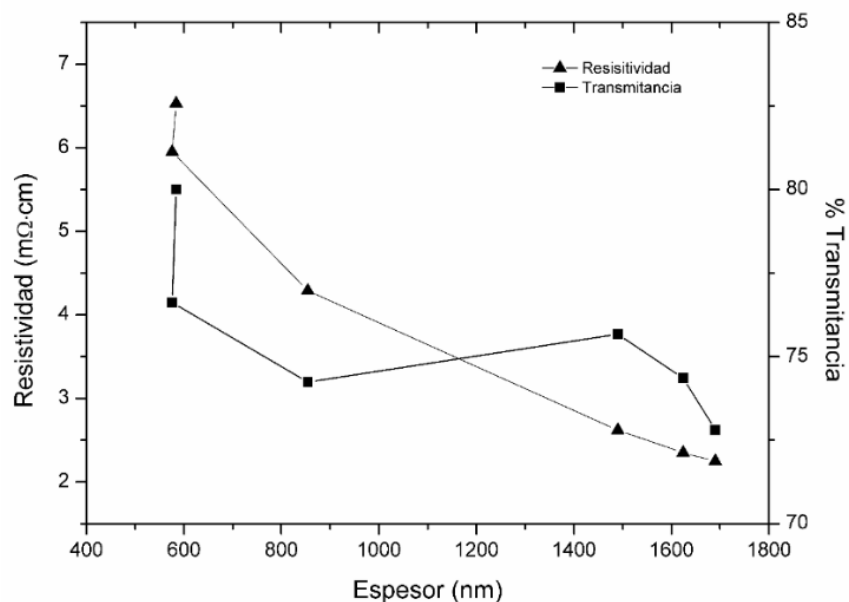


Figura 6.1.4 Resistividad y transmitancia en función del espesor. Se aprecia que conforme aumenta el espesor de las películas la resistividad y la transmitancia disminuyen.

### 6.1.3. Variación de las propiedades en función de la temperatura de sustrato

La siguiente etapa dentro de la investigación consistió en observar como varían el espesor, la transmitancia y la resistividad en función de la temperatura del sustrato. Para lo cual se realizaron depósitos con las mismas condiciones: 14 min de tiempo de depósito, flujos de arrastre y director de 5.2 l/min y 0.65 l/min respectivamente y temperaturas de 285 a 360°C, según la calibración hecha entre temperatura del baño de estaño y la superficie del sustrato.

En este punto de la investigación se decidió medir la temperatura real del sustrato, ya que se observó que existe un gradiente de temperatura considerable (~100 °C) entre la temperatura del estaño y la temperatura de la superficie del sustrato. Para lo cual se midió la temperatura del sustrato y del baño de estaño poniendo en contacto la superficie con un termopar tipo k.

También se modificó la proporción del precursor de zinc para mejorar las propiedades de las películas, las nuevas proporciones fueron obtenidas con 0.2 M de acetato de zinc dihidratado y se mantuvo la impurificación de aluminio con 3%. Esto mejoró las propiedades de resistividad y transmitancia de las películas.

La caracterización por DRX, SEM y AFM se realizaron con el apoyo de miembros del grupo de trabajo de películas delgadas. Los resultados expuestos a continuación son los obtenidos con estas características y fueron reportados en el artículo *Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contact* [55], en la revista *Thin Solid Films*.

La Tabla 6.1.4 muestra los resultados de la caracterización eléctrica y óptica de las películas depositadas con estas condiciones.

Tabla 6.1.4 Depósitos con flujos de arrastre y director constantes durante 14 minutos con temperatura de sustrato variable de 285 a 360°C

Muestra	Temperatura del sustrato (°C)	At.%EDX Zn/O/Al	Espesor promedio (nm)	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Transmitancia (%)
A	360	49.2/50.8/---	1126	2.23E-3	81.45
B	340	50.3/49.7/---	1399	4.3 E -3	81.29
C	320	49.2/50.8/---	1323	1.38E-2	80.95
D	300	48.2/50.0/0.8	1175	2.95E-1	78.71
E	285	48.8/50.3/0.9	1401	5.55	80.47

Se observa de la Tabla 6.1.4, que conforme aumenta la temperatura del sustrato la resistividad disminuye al igual que la transmitancia, aunque esta última se mantiene en un valor promedio del  $80.5 \pm 1$  %, como lo muestran los espectros de la Figura 6.1.5

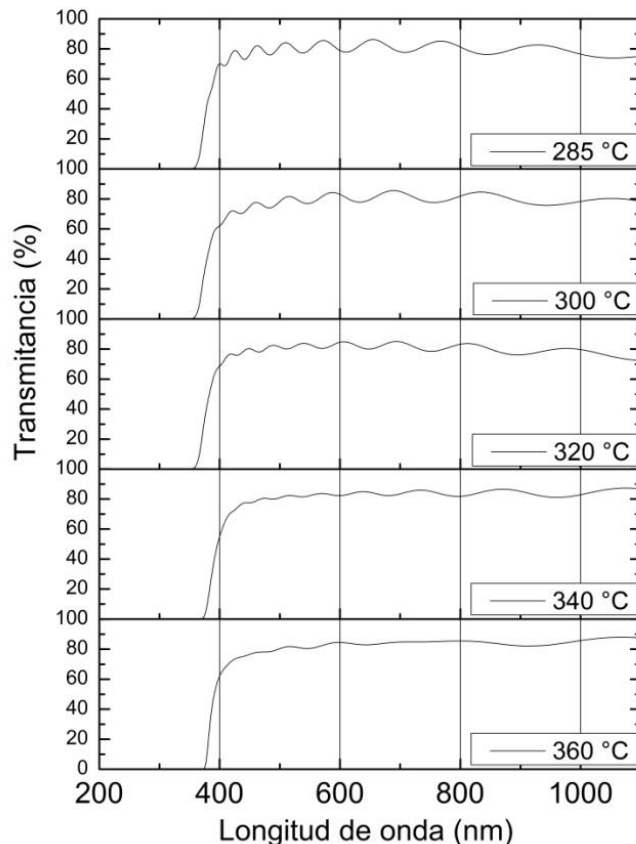


Figura 6.1.5 Espectros de transmitancia para muestras depositadas a temperaturas de 285° a 360 °C con las condiciones óptimas antes descritas [55]

#### 6.1.4. Estructura y composición

La siguiente parte de la investigación, que corresponde al análisis estructural y de composición, se realizó para un serie de películas depositadas bajo las condiciones que encontramos de la investigación precedente, a excepción de la temperatura, ya que nos interesa conocer cómo cambia la morfología en función de esta, la serie se depositó a 285, 300, 320, 340 y 360 °C. La Figura 6.1.8 muestra los valores obtenidos de la caracterización por EDX, posteriormente se presentan los resultados obtenidos mediante AFM, SEM y DRX.

La Figura 6.1.6 muestra los difractogramas obtenidos mediante DRX para esta serie. De acuerdo a los difractogramas las películas son policristalinas, todas presentan un pico pronunciado en  $2\theta = 34.5^\circ$  que indica un crecimiento preferencial orientado al plano (002) correspondiente a la estructura hexagonal de la fase wurtzita del ZnO.

La película depositada a 285 °C además del pico correspondiente al plano (002), presenta otros picos en  $2\theta = 31.8^\circ$  y  $56.6^\circ$  correspondientes a los planos (100) y (110) respectivamente.

Mediante la fórmula de Debye-Sherrer, ecuación 6.1, se calculó el tamaño promedio de grano

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 6.1$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X usados (0.154065 nm),  $\beta$  es el ancho del pico correspondiente al plano (002),  $\theta$  es el ángulo al cual se encuentra este pico, y K un factor de corrección igual a 0.9.

Se realizó AMF y SEM para todas la muestras, sin embargo se reportan únicamente los resultados para las muestras depositadas a 285 y 360°C, ya que las depositadas a 340 y 320 °C presentan las mismas características que la de 360°C y la película depositada a 300°C tiene las mismas características que la de 285°C.

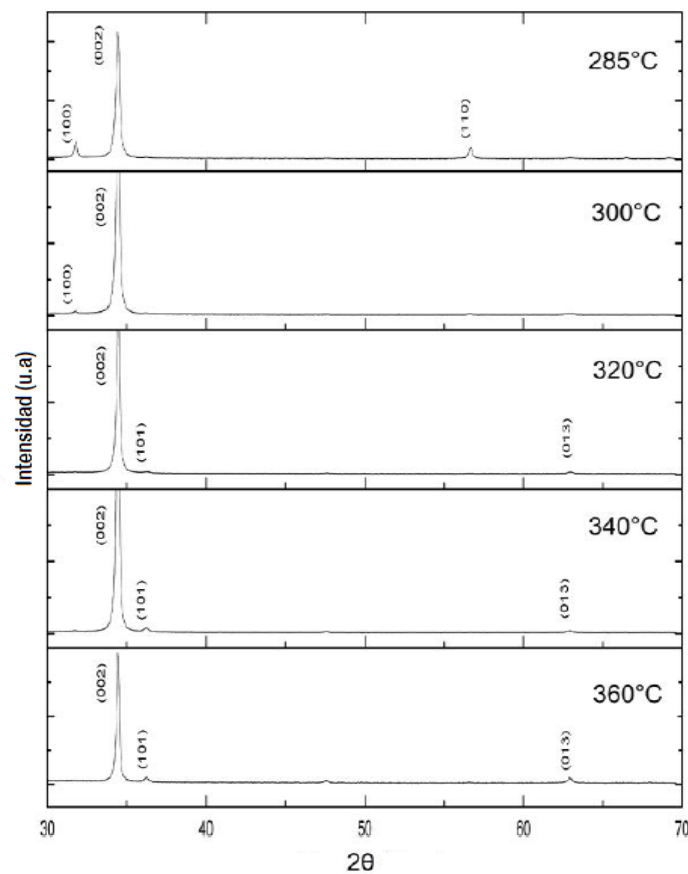


Figura 6.1.6 Difractograma de películas depositadas a temperaturas de 285 a 360 °C, se muestra los picos asociados al plano de crecimiento preferencial [55]

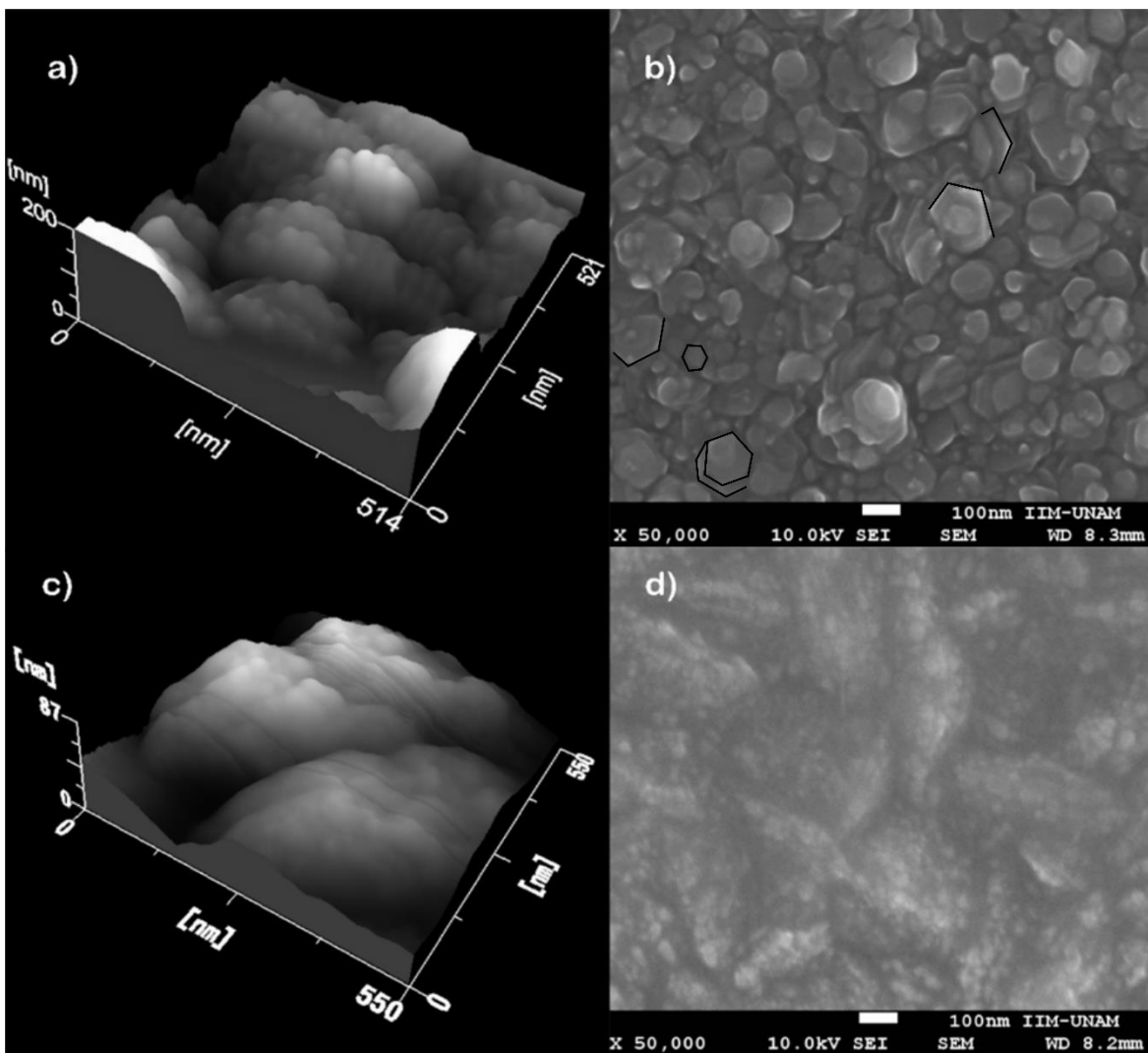


Figura 6.1.7 Imágenes de AFM y FESEM de películas de ZnO:Al. a) y c) corresponden a AFM para películas de 360° y 285°C respectivamente, b) y d) corresponden a SEM para 360° y 285°C respectivamente [55]

Las Figura 6.1.7 a) y c) muestran que a las películas depositadas a temperatura de 360 °C el ZnO:Al forma cúmulos de forma redonda y su tamaño de grano está entre 30 y 35 nm, mientras que a bajas temperaturas de 285 °C se aglomera en cúmulos en forma lenticular y el tamaño de grano es ligeramente menor a 30 nm. Las Figura 6.1.7 b) y d) muestran que las películas depositadas a temperatura de 360 °C los cúmulos tienen una forma hexagonal y un tamaño promedio de 100 nm acorde al resultado de AFM, mientras que a temperatura baja los cúmulos tienen forma lenticular, este resultado también está en acuerdo con los de AFM.

La composición de las películas se determinó mediante EDX, las Figura 6.1.8 a) y b) muestran los espectros obtenidos para las películas depositadas a 360° y 285°C respectivamente.

De acuerdo a los datos de composición mostrados en la Tabla 6.1.4 , las películas depositadas a temperaturas mayores de 300°C tienen una composición de Zn y O en una proporción de 2:1, mientras que no aparece ningún pico de aluminio, las películas depositadas a temperaturas de 30° y 285°C muestran un pequeño pico correspondiente a Al. Esta ausencia de aluminio para las películas de temperaturas mayores indica que la incorporación de

átomos de Al tienen una concentración relativa es muy baja o por debajo del límite de detección del espectrómetro.

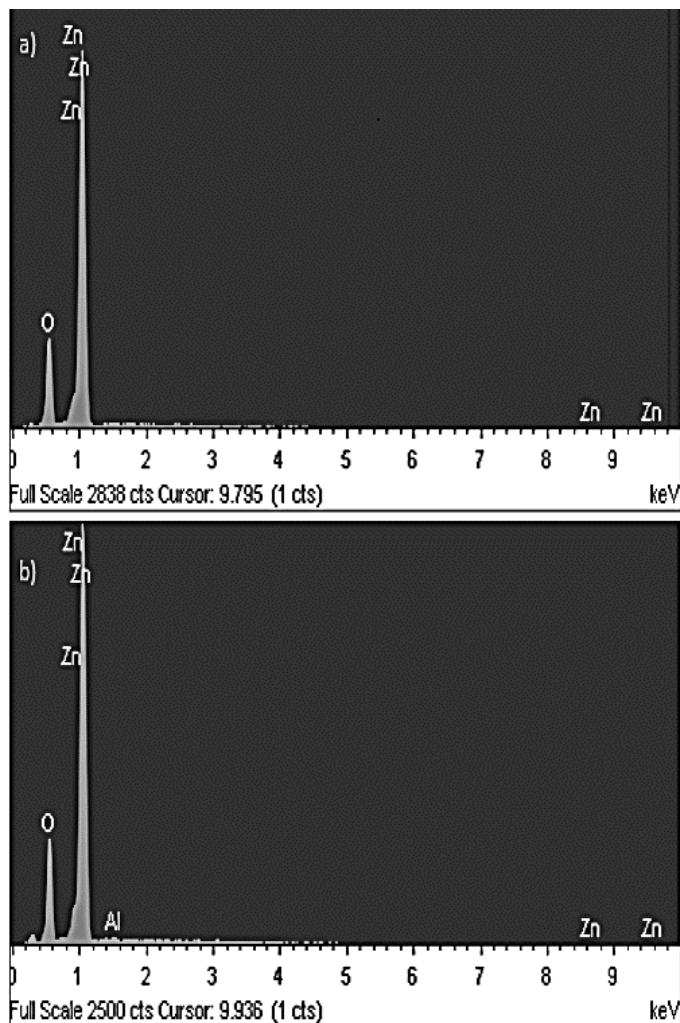


Figura 6.1.8 muestran los espectros obtenidos mediante EDX a) y b) corresponden a las películas depositadas a 360°C y 285°C respectivamente [55].

### 6.1.5. Variación de la resistividad y la transmitancia 5 meses después

Se depositó una serie de 4 películas a las cuales se les midió su resistividad y su transmitancia el mismo día que fueron depositadas, y se realizó la misma caracterización 5 meses después. Las películas se guardaron por separado en bolsas de plástico de 4 cm x 4 cm a temperatura ambiente dentro de una caja de plástico. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 6.1.5. Se aprecia que los valores de la resistividad se redujeron en una cantidad mínima ~5% por debajo del valor obtenido al momento de su depósito. La transmitancia también disminuyó alrededor del 3% respecto a su valor obtenido el día de su depósito. Con esto se concluye que estas películas son estables al menos en un tiempo de 5 meses.



Tabla 6.1.5 Se muestran los valores de resistividad y de transmitancia de cuatro muestras depositadas a 350°C obtenidos el día de su depósito y 5 meses después.

Muestra	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Resistividad 5 meses después ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Transmitancia (%)	Transmitancia 5 meses después (%)
XB01	6.16E-03	6.01E-03	78.98	75.75
XB03	4.91E-03	4.62E-03	80.22	77.25
XB07	4.58E-03	4.51E-03	79.99	78.58
XB08	1.07E-02	9.70E-03	82.06	79.50

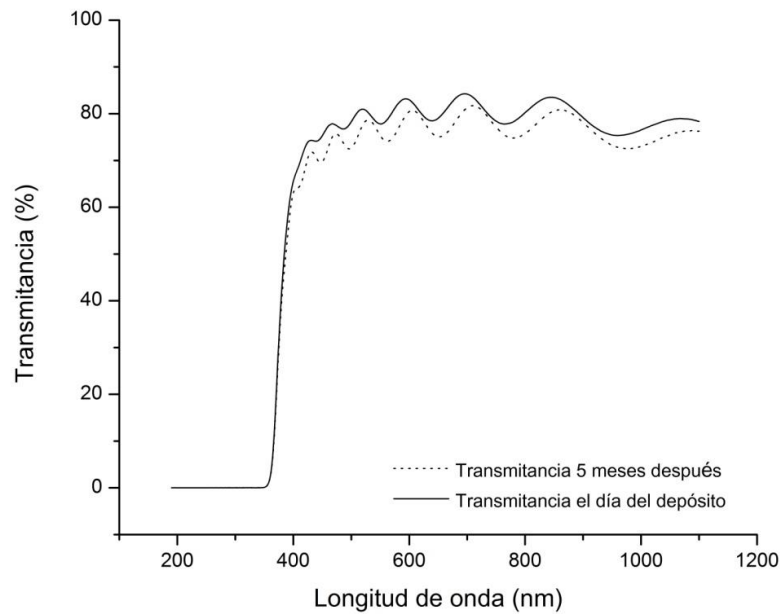


Figura 6.1.9 se muestran los espectros de transmisión de una muestra, la línea continua identifica el espectro obtenido el día del depósito de la película, la línea punteada hace referencia al espectro obtenido 5 meses después.

En la Figura 6.1.9 se muestra el espectro de transmitancia de una muestra. Se aprecia que el espectro obtenido 5 meses después (línea punteada) del depósito está por debajo del espectro obtenido el día del depósito (línea continua), además de presentar un pequeño corrimiento hacia la derecha. Las otras muestras presentan un comportamiento similar.

Aplicando la fórmula de transmitancia a una película de ZnO:Al y poniendo para ZnO:Al

$$n_2 = 1.95$$

El coeficientes de reflexión aire-ZnO:Al es:

$$R_o = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 = \left| \frac{1 - 1.95}{1 + 1.95} \right|^2 = \frac{(0.95)^2}{(2.95)^2} = \frac{0.9025}{8.7025} = 0.10$$

El coeficiente de reflexión ZnO: Al-vidrio

$$R_1 = \left| \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \right|^2 = \left| \frac{1.5 - 1.95}{1.5 + 1.95} \right|^2 \frac{(0.45)^2}{(3.45)^2} = \frac{0.2025}{11.9025} = 0.017$$

El coeficiente de reflexión vidrio-aire es:

$$R_2 = \left| \frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right|^2 = \left| \frac{1.5 - 1}{1.5 + 1} \right|^2 = \frac{(0.5)^2}{(2.5)^2} = \frac{0.25}{6.25} = 0.04$$

Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación 1.2 se tiene que:

$$T \begin{pmatrix} \text{máx} \\ \text{mín} \end{pmatrix} = \frac{(1 - 0.04)(1 - 0.017)(1 - 0.10)e^{-\alpha d}}{1 \mp (0.0017)^{1/2} e^{-\alpha d}}$$

$$T \begin{pmatrix} \text{máx} \\ \text{mín} \end{pmatrix} = \frac{(0.96)(0.983)(0.9)e^{-\alpha d}}{1 \mp (0.0017)^{1/2} e^{-\alpha d}}$$

$$T \begin{pmatrix} \text{máx} \\ \text{mín} \end{pmatrix} = \frac{(0.85)e^{-\alpha d}}{1 \mp (0.041)e^{-\alpha d}}$$

Si  $\alpha = 0$

$$T = \frac{(0.85)}{1 \mp (0.041)}$$

$$T_{\text{max}} = \frac{(0.85)}{1 - (0.041)} = \frac{(0.85)}{(0.959)} = 0.886$$

$$T_{\text{min}} = \frac{(0.85)}{1 + (0.041)} = \frac{(0.85)}{(1.041)} = 0.816$$

Por lo tanto:

$$T_{\text{max}} = 0.89$$

$$T_{\text{min}} = 0.82$$

Si  $\alpha \neq 0$

$$T \begin{pmatrix} \text{máx} \\ \text{mín} \end{pmatrix} = \frac{(0.85)e^{-\alpha d}}{1 \pm (0.041)e^{-\alpha d}}$$

Ahora bien, del modelo de Drude [37], el coeficiente de absorción por portadores de carga libres está dado por:

$$\alpha = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 n c \tau} \frac{1}{\omega^2}$$

Donde  $N$  es la concentración de portadores de carga libres,  $e$  es la carga de los portadores,  $m$  es la masa efectiva de los portadores de carga,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío,  $\tau$  es el tiempo de relajación de amortiguamiento, y  $\omega$  es la frecuencia angular de la luz.

Típicamente  $\tau \approx 10^{-13}$ s, considerando  $n = n_2 = 1.95$  para ZnO:Al, y una concentración de portadores  $N = 2.58 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} = 2.58 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$ , y para luz roja (solo para fijar ideas)  $\omega = 2.98 \times 10^{15} \text{Hz}$ :

$$\alpha = \frac{(2.58 \times 10^{26})(1.6 \times 10^{-19})^2}{(9.1 \times 10^{-31})(8.85 \times 10^{-12})(1.95)(3 \times 10^8)(1.0 \times 10^{-13})(2.98 \times 10^{15})^2} \text{m}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{6.6 \times 10^{-12}}{4.18 \times 10^{-15}} \text{m}^{-1} = 1.58 \times 10^3 \text{m}^{-1}$$

Para  $d = 1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{m}$

$$\alpha d = 1.58 \times 10^{-3}$$

$$e^{-\alpha d} = e^{-2.055 \times 10^{-3}} = 0.998$$

$$T \begin{pmatrix} \text{máx} \\ \text{mín} \end{pmatrix} = \frac{(0.85)e^{-\alpha d}}{1 \pm (0.041)e^{-\alpha d}}$$

$$T_{\text{max}} = \frac{(0.85)(0.998)}{1 - (0.041)(0.998)} = \frac{(0.845)}{(0.959)} = 0.88$$

$$T_{\text{min}} = \frac{(0.85)(0.998)}{1 + (0.041)(0.998)} = \frac{(0.845)}{(1.0409)} = 0.81$$

## 6.2. Resultados de las películas de Al

Se sintetizaron películas de diferentes espesores en un rango de 2 a 140 nm. Para estas películas se realizó un estudio cualitativo sobre como varía la transmitancia óptica en función del espesor y un estudio sobre la variación de la resistividad eléctrica en función del espesor, se comparan los resultados experimentales con los modelos teóricos, también se realizó un estudio sobre la variación de la resistividad en función de la temperatura, desde temperatura ambiente hasta 300°C, finalmente se reportan datos de la variación de la transmitancia y de la resistividad al pasar 24 y 36 horas del depósito para las películas de 3.5 y 4 nm de espesor.

### 6.2.1. Variación de la transmitancia en función del espesor

Se crecieron películas con espesores de 2 a 140 nm, de las cuales, solo las de espesores entre 2 y 20 nm presentaron una transmitancia apreciable. Con un espectrofotómetro *UV-Vis lambda 35 Perkin Elmer* se obtuvieron los espectros de transmisión para estas películas. La Figura 6.2.1 muestra los espectros para cada espesor. Se puede observar que para películas cuyo espesor es menor a 5 nm la transmitancia es un valor casi constante, mientras que para películas con espesor mayor o igual a 5 nm la transmitancia disminuye conforme aumenta la longitud de onda.

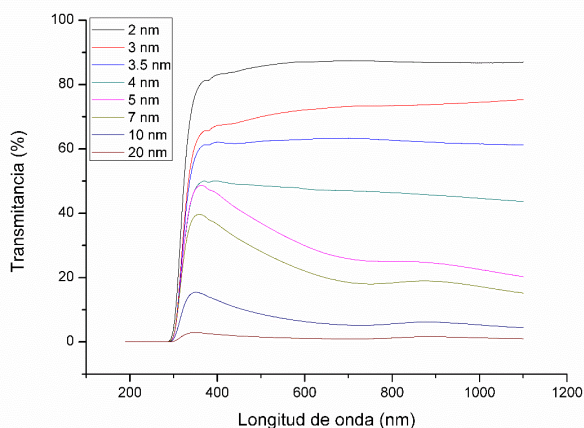


Figura 6.2.1 Espectros de transmisión de películas de espesores de entre 20 y 200 Å obtenidos mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis. Se observa como la transmitancia aumenta conforme disminuye el espesor de la película.

Para obtener un valor del porcentaje de transmitancia se promediaron los valores comprendidos entre 400 y 800 nm, dentro del cual está comprendido el espectro visible. La Tabla 6.2.1 muestra los valores de transmitancia promedio obtenidos para los diferentes espesores de las películas.

Como se puede observar de la Figura 6.2.1 los espectros de transmitancia presentan un pico cerca de onda de 360, el cual presenta un corrimiento hacia longitudes menores de 360 nm conforme aumenta el espesor de la película y otro 900 nm que deja de ser visible para películas de espesor menor o igual a 4 nm. Estos resultados están en acuerdo con los resultados reportados en otros artículos [16, 14], de hecho este comportamiento es típico de

los metales cuando son depositados como película delgada y cuyos espesores son del orden de unos cuantos nanómetros [16, 14, 56] hasta el momento no hay una explicación satisfactoria para este fenómeno.

Tabla 6.2.1 Se muestran los valores promedio de tres muestras con desviación estándar de la transmitancia promedio de 400 a 800 nm en el espectro de películas con diferentes espesores

Espesor (Å)	% T $\pm \sigma$
20	87.54 $\pm$ 1.04
30	62.84 $\pm$ 1.50
35	58.9 $\pm$ 2.52
40	48.20 $\pm$ 0.70
50	24.37 $\pm$ 1.92
70	23.77 $\pm$ 1.07
100	7.23 $\pm$ 0.09
200	1.21 $\pm$ 0.16

Graficando los valores de la Tabla 6.2.1 es posible observar cómo disminuye la transmitancia en función del espesor Figura 6.2.2.

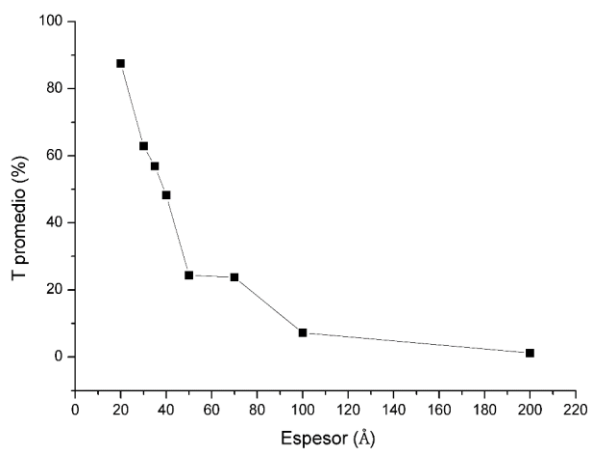


Figura 6.2.2 La grafica muestra como varia la transmitancia promedio de 400 a 800 nm en función del espesor de la película

## 6.2.2. Variación de las propiedades eléctricas

### I.Variación de la resistividad en función del espesor

Con un sistema de medición de efecto Hall *HMS300* se midió la resistividad eléctrica de estas películas. La Tabla 6.2.2 muestra los valores promedio de la resistividad de películas con espesores de 3.5 a 40 nm y se comparan estos valores con los predichos por cada modelo, Lacy, MS y FS.

Tabla 6.2.2 Se muestran los valores promedio de la resistividad por efecto Hall para diferentes espesores. Se aprecia que para películas de espesor menor a 35 Å la medición ya no fue posible.

Espesor (nm)	Resistividad Hall $\pm\sigma$ ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	Resistividad teórica ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )		
		Lacy $c=1.55$ y $\eta=35$ nm	MS $R=0.52$ y $D\sim t$	FS $\epsilon=0.2$
3.5	324 $\pm$ 9.9	325.0	19.0	22.7
4.0	54.7 $\pm$ 2.9	49.1	17.1	19.8
5.0	15.1 $\pm$ 2.5	20.9	14.3	15.9
7.0	10.1 $\pm$ 0.57	11.4	11.0	11.3
10.0	6.03 $\pm$ 0.20	7.72	8.55	7.95
20.0	5.25 $\pm$ 0.51	4.91	5.66	3.97
30.0	5.37 $\pm$ 0.28	4.44	4.68	2.65
40.0	5.55 $\pm$ 0.19	---	4.19	1.98
50.0	4.11 $\pm$ 0.11	---	3.90	1.59
60.0	3.96 $\pm$ 0.08	---	3.70	1.32
80.0	3.81 $\pm$ 0.38	---	3.45	9.94
140.0	3.31 $\pm$ 0.15	---	3.12	5.68

Para determinar qué modelo es el que mejor se ajusta a nuestros datos dividimos los resultados en dos grupos. El primero comprende a las películas cuyo espesor es menor a 30 nm, mientras que el segundo grupo comprende a las películas cuyo espesor es mayor a 30nm.

Al hacer la gráfica de resistividad contra espesor para las películas cuyos espesores están entre 3.5 y 30 nm con cada uno de los modelos y junto con los valores experimentales, se puede apreciar de la Figura 6.2.3 que los tres modelos se ajustan bien a los valores de las resistividades para películas delgadas de 7 a 30 nm sin embargo para espesores menores a 7 nm el modelo de Lacy, es el único que logra predecir la magnitud de la resistividad.

Con respecto al segundo grupo de datos solo podemos comparar los resultados para los modelos MS y FS, ya que el modelo de Lacy es exclusivo para espesores menores a 30 nm (en el caso del aluminio). De la Figura 6.2.4 se logra apreciar que el modelo de MS es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, ya que el modelo FS predice valores menores para la resistividad a partir de 20 nm.

A partir de esto podemos decir que tenemos dos ecuaciones que modelan nuestros datos según el rango en que se encuentren.

Para  $0 \text{ nm} < t < 30 \text{ nm}$ :

$$\rho = \frac{1.55 \rho_0}{\frac{t-3.5}{2l_b} \left[ 1 - \ln\left(\frac{t-3.5}{2l_b}\right) \right]} \quad 6.2$$

Para  $30 \leq t \leq 140$

$$\rho = \frac{\rho_0}{3} \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \left( \frac{52 l_b}{48 t} \right) + \left( \frac{52 l_b}{48 t} \right)^2 - \left( \frac{52 l_b}{48 t} \right)^3 \ln \left( 1 + \frac{48 t}{52 l_b} \right) \right] \quad 6.3$$

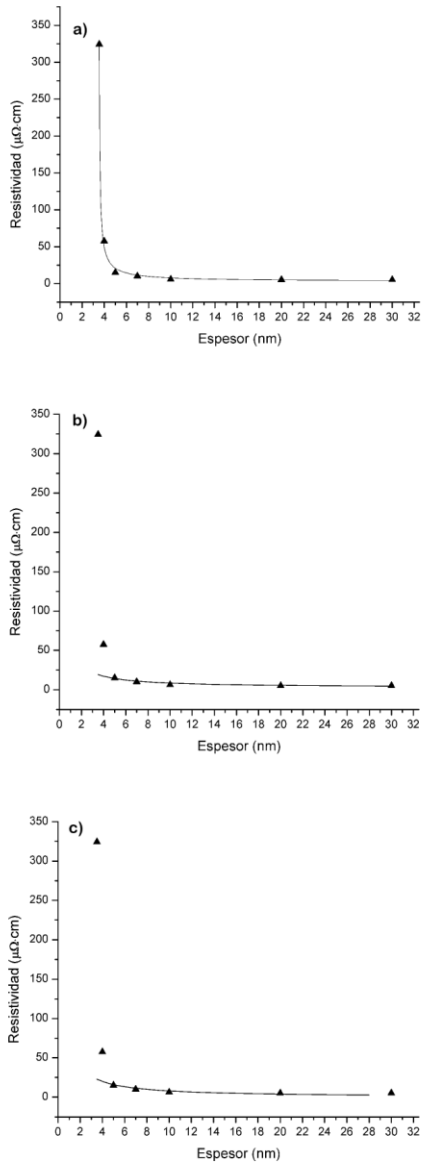


Figura 6.2.3 Comparación gráfica de los valores experimentales y las curvas teóricas de cada modelo, de arriba hacia abajo modelos de Lacy, MS y FS. Para películas con espesores menores a 30 nm.

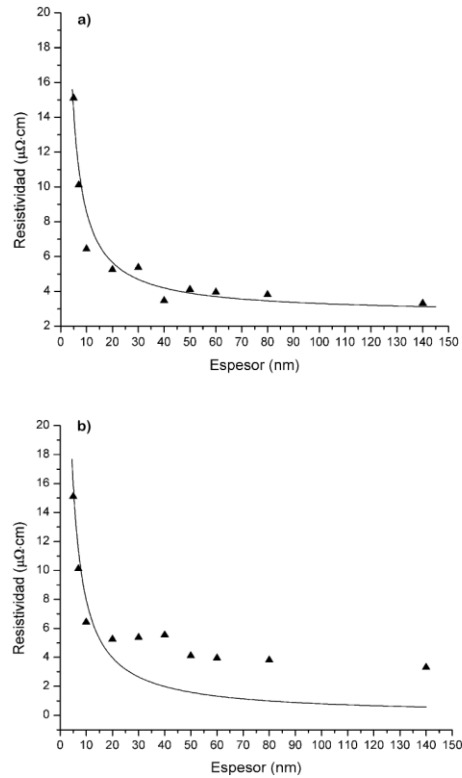


Figura 6.2.4 Comparación gráfica de los valores experimentales y las curvas teóricas de los modelos MS (arriba) y FS (abajo) para espesores mayores a 30 nm.

Lacy [1] reporta para el aluminio valores de  $c=4.61$  y  $\eta=0$  que son los que modelan bien los datos obtenidos por Camacho y Oliva [32]. Estos valores no concuerdan con nuestros datos. Para lograr el ajuste se usaron valores de  $c=1.55$  y  $\eta=3.5$  nm. Ya que el modelo de Lacy propone que  $c$  es una constante relacionada a las impurezas del materia y  $\eta$  una constate de reducción debida a la rugosidad de la película, podriamos decir que estos parametros nos dan informacion de la calidad de la película.

Zhang et.al reportan [35] para el aluminio según el modelo MS un valor de  $R=0.52$ , que esta en acuerdo con nuestros resultados.

En resumen, la resistividad de las películas de aluminio crece abruptamente cuando el espesor de estas es menor a los 4 nm, esto debido a que los electrones son dispersados en mayor proporción por las superficies de la película, mientras que para espesores mayores a 30 nm, la contribución principal es debida a la frontera de grano, la cual desaparece conforme el espesor aumenta, ya que en este caso la resistividad tiende a la resistividad en bulto del aluminio.

## II.Variación de la resistividad en función de la temperatura

Se seleccionaron muestras de diferentes espesores, y se midió la resistividad en función de la temperatura en un rango de 300 a 575 K. Para esto se usó el equipo *HEM300* que cuenta con un control de temperatura. Las muestras se dejaron durante 15 minutos en cada temperatura para garantizar uniformidad de la misma.

La Tabla 6.2.3 presenta los resultados obtenidos de esta caracterización para películas de entre 10 y 140 nm. Solo se reportan los datos de algunas películas para mostrar el comportamiento.

Tabla 6.2.3 Resultados de la variación de la resistividad en función de la temperatura para películas con espesores de entre 10 y 140 nm

Temperatura (K)	140 nm	50 nm	40 nm	30 nm	10 nm
	<b>Resistividad (<math>\mu\Omega\cdot\text{cm}</math>)</b>				
300	3.434	3.725	4.476	5.26	6.403
325	3.888	4.079	4.689	5.444	6.526
350	4.082	4.334	4.913	5.621	6.762
375	4.289	4.648	5.116	5.829	6.925
400	4.578	4.855	5.324	6.01	7.117
425	4.801	5.041	5.536	6.195	7.324
450	5.02	5.265	5.738	6.384	7.549
475	5.232	5.486	5.969	6.577	7.787
500	5.424	5.713	6.194	6.824	8.051
525	5.641	5.945	6.412	7.017	8.313
550	5.85	6.176	6.629	7.239	8.584
575	6.18	6.383	6.837	7.409	8.833

De la Figura 6.2.5 se puede apreciar la dependencia lineal de la resistividad en función de la temperatura según la ecuación  $\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)]$ . Donde  $\rho_0$  es la resistividad a temperatura ambiente y  $T_0$  la temperatura inicial, que en nuestro caso fue 300 K. Para los datos de la Tabla 6.2.3 se evaluó el coeficiente  $\alpha$  el cual se muestra en la Tabla 6.2.4, se aprecia que éste disminuye conforme disminuye el espesor de la película.



Tabla 6.2.4 Valor de  $\alpha$  para películas de espesores de 10 a 140 nm

Espesor (nm)	Valor $\alpha$ ( $K^{-1}$ ) $\pm \sigma$
10	$1.18E-03 \pm 1.72E-04$
30	$1.44E-03 \pm 4.17E-05$
40	$1.91E-03 \pm 1.94E-05$
50	$2.93E-03 \pm 3.83E-04$
140	$3.35E-03 \pm 7.38E-04$

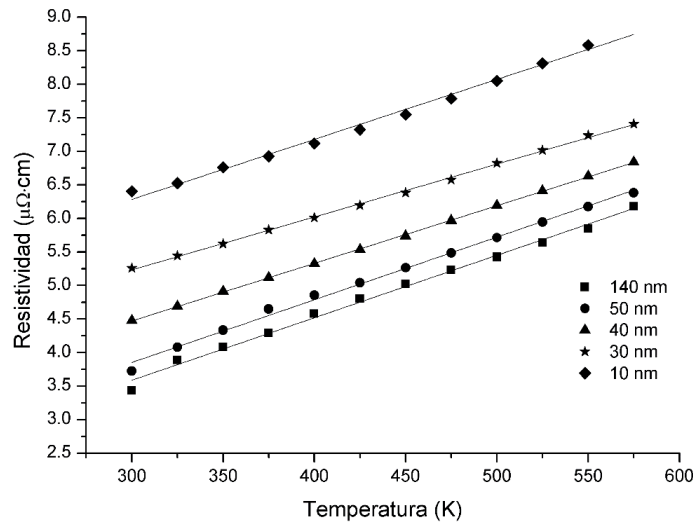


Figura 6.2.5 Se Resistividad Vs temperatura para películas de diferentes espesores. Se aprecia la dependencia lineal de la resistividad

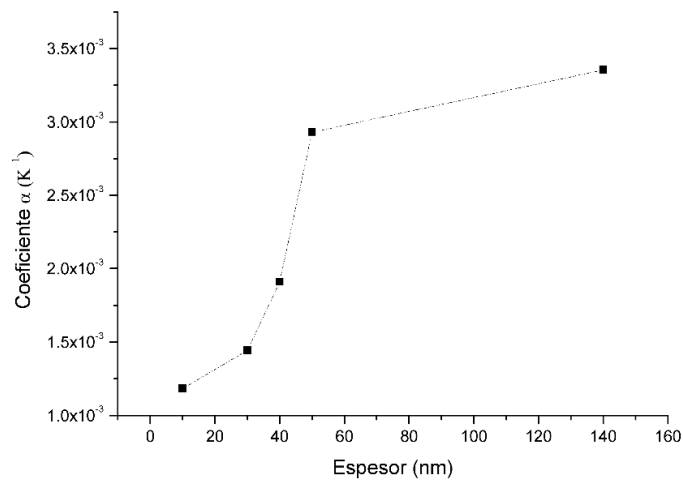


Figura 6.2.6 Variación del coeficiente  $\alpha$  en función del espesor.

Esta disminución en el coeficiente  $\alpha$  implica que conforme el espesor de la película disminuye la resistividad se ve menos afectada por los cambios de temperatura. Es decir, mientras más gruesa es una película (tendiente a material en bulto) es más fácil modificar su resistividad aumentando o disminuyendo la temperatura.

### 6.2.3. Variación de la resistividad eléctrica y la transmitancia 48 h después.

Para esta parte se reportan los datos de las películas de 35 y 40 nm, esto debido a que no fue posible medir la resistividad de las películas con espesores menores 24 horas después, mientras que para películas de espesores mayores el comportamiento es similar a la de 40 nm.

Se observó que las películas aumentaban su transmitancia hasta un 5 % en el espectro visible a la vez que su resistividad se incrementó en un orden de magnitud. La Figura 6.2.7 a) muestra el espectro de transmisión óptica de una película de 3.5 nm obtenido el mismo día de la evaporación en b) se muestra el espectro de la misma película después de 24 h del depósito. Se aprecia un incremento considerable de 60 a 65 % en el rango de 400 a 800 nm.

La Figura 6.2.8 a) muestra el espectro de transmisión óptica de una película de 4 nm obtenida el mismo día de la evaporación, en b) se muestra su espectro 24 h después y finalmente c) muestra el espectro 36 h después. Se observa un incremento considerable después de 24 h, de 10% sin embargo después de 36 h disminuyó alrededor de 1%.

Para estas muestras solo fue posible medir la resistividad después de 24 y 36 h mediante la técnica de 4 puntas<sup>1</sup>, que son los datos que se reportan en Tabla 6.2.5. Para la película de 3.5 nm no fue posible medir la resistividad 36 h después. Las muestras fueron guardadas por separado en bolsas de plástico de 4 cm x 4 cm dentro de una caja de plástico, a temperatura ambiente.

La causa por la cual la resistividad de las películas de espesores menores no se pudo medir se atribuye a que la capa de óxido nativo es mucho mayor que la película metálica, de hecho dado que en este límite de espesores hay percolación en la película, la unión de islas se ve interrumpida por el óxido de aluminio.

Tabla 6.2.5 Valores de transmitancia óptica y resistividad eléctrica medidos después de ser depositadas, 24 y 36 horas después, para películas de 3.5 y 4 nm respectivamente.

	<b>AIXB75</b>	<b>AIXB81</b>
Transmitancia (%) 0 hrs	60.45	47.80
Transmitancia (%) 24 hrs.	65.70	57.83
Transmitancia (%) 36 hrs.	---	57.02
Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) 0 hrs	3.41E-04	6.64E-05
Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) 24 hrs.	4.17E-03	1.09E-04
Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) 36 hrs.	---	9.84E-05

<sup>1</sup> Confiamos en los resultados de cuatro puntas ya que se compararon los valores obtenidos mediante esta técnica para todas las películas sintetizadas con los valores obtenidos mediante efecto Hall. EL Anexo C contiene la curva de tendencia de los datos 4 puntas Vs Hall.

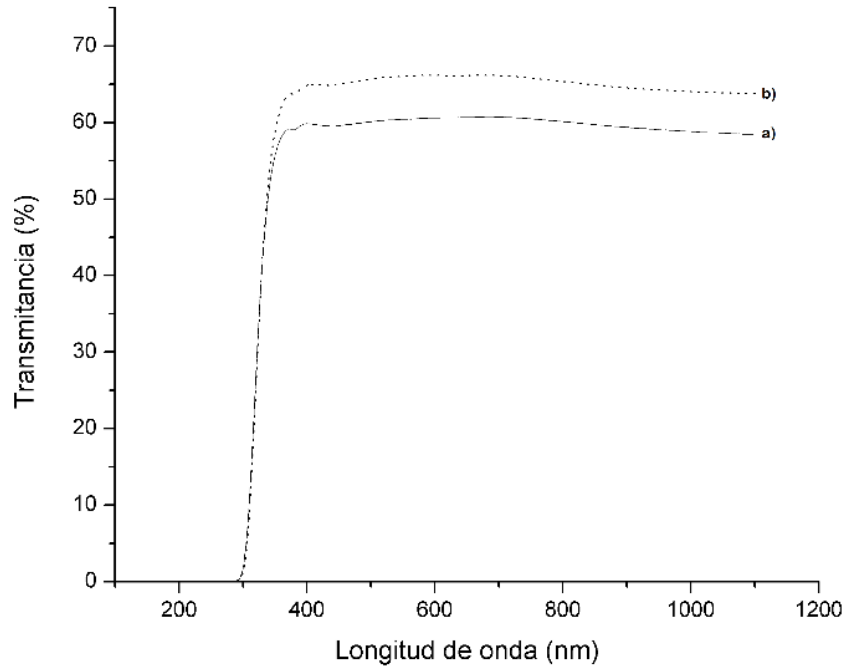


Figura 6.2.7 Muestra los espectros de transmittancia de una película de 3.5 nm obtenidos: a) después de ser depositada, b) 24 h después. Se logra apreciar un aumento en el espectro visible

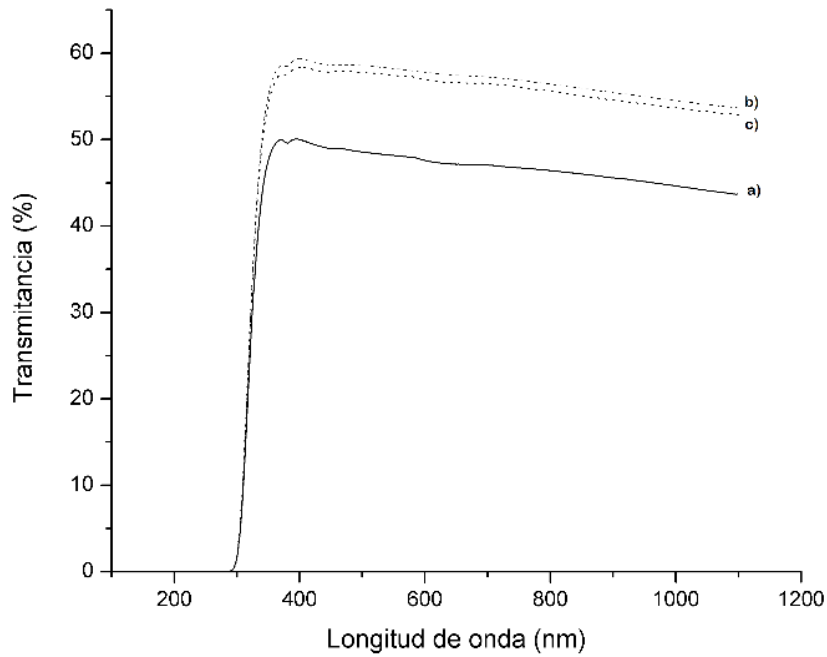


Figura 6.2.8 Espectros de transmittancia de una película de 4 nm obtenidos: a) después de ser depositada, b) 24 hrs después y c) 36 hrs después. Se aprecia un aumento de la transmittancia considerable 24 hrs después del depósito, y un pequeño aumento 36 hrs después.

## Conclusiones

Para las películas de ZnO:Al se encontró que las condiciones de depósito adecuadas son:

- Una solución precursora preparada al 0.2 M con el 3% at. de impurezas de aluminio.
- Flujos de arrastre y director de 5.3 l/min y 6.5 l/min respectivamente.
- Temperaturas en el sustrato de 340 a 360 °C
- Tiempo de depósito de 13 a 14 minutos

Estas condiciones nos conducen a depósitos cuyas características son:

- Resistividades del orden de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$
- Transmitancia promedio cercana al 82% en el rango del espectro visible.
- Espesores de 800 a 1000 nm

Del análisis estructural se encontró que todas las películas son nanocristalinas, con crecimiento preferencial orientado en el plano (002) correspondiente a la fase wurtzita del ZnO. A temperaturas de 320 a 360 °C las películas forman cúmulos redondos con tamaño promedio de 100 nm, mientras que el tamaño de grano es de 30 a 35 nm. A temperaturas menores de 320 °C las películas crecen formando cúmulos lenticulares, el tamaño de grano en estas películas es mucho menor a 30 nm.

El análisis EDX muestra que las películas depositadas a temperaturas mayores tienen en mínima proporción aluminio y una proporción relativa de oxígeno y zinc de 50%, mientras que las películas depositadas a menor temperatura presentan una mayor proporción relativa [Al/Zn]. Esta ausencia de Al indica que la incorporación de átomos de aluminio a la red de ZnO es mínima o está por debajo del límite de detección del equipo.

Finalmente la transmitancia óptica así como la resistividad eléctrica de estas películas no cambian considerablemente después de transcurridos 5 meses, lo cual las vuelve estables con el tiempo.

Se obtuvieron películas de Aluminio con una transmitancia máxima promedio del 60% en el rango del espectro visible y una resistividad mínima de  $3.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .

La transmitancia de las películas de aluminio presentan una transmitancia casi constante en el espectro visible cuando su espesor es menor o igual a 40 nm, mientras que para películas más gruesas la transmitancia es variable y presenta un pico cerca de 350 nm y 900 nm, el primer pico es más pronunciado para películas de 50, 70 y 100 nm, y va disminuyendo conforme aumenta el espesor, el segundo solo se aprecia para películas cuyo espesor es mayor a 4 nm.

Se encontró que para espesores menores a 30 nm el modelo de Lacy es el que predice de forma adecuada el valor de la resistividad, mientras que para espesores mayores el modelo MS es el que da una mejor predicción. Esto implica que para espesores pequeños la principal contribución a la resistividad se debe a la dispersión de las superficies, mientras que para espesores mayores la principal contribución es debida a la dispersión por la frontera de grano. Cabe resaltar que Lacy propone un modelo sencillo en comparación al modelo FS en el cual está implicada una integral que se evalúa por métodos numéricos y lo vuelve más complicado al igual que el modelo MS.

La resistividad de las películas con espesores de 10 a 140 nm tiene un comportamiento lineal con la temperatura en un rango de 300 a 575 K. No se pudo obtener la variación de la resistividad para películas con espesores menores ya que al aumentar la temperatura la resistividad aumentaba drásticamente por lo que ya no fue posible su medición.

Las películas de 35 y 40 nm aumentan su transmitancia después de 24 horas hasta en un 5% mientras que su resistividad aumenta en un orden de magnitud, por lo que estas películas alcanzaron una transmitancia promedio del 65% en el rango visible y una resistividad del orden de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , estos valores cambiaron en mínima proporción al transcurrir 36 horas. Para películas con espesores menores pasadas 24 horas ya no fue posible medir la resistividad, mientras que películas con espesores mayores presentan el mismo aumento en transmitancia y resistividad.

Finalmente, al contrastar las películas de Al y las de ZnO:Al podemos apreciar que las segundas presentan mejor transmitancia en el visible, hasta un 20% más que las primeras, pero su resistividad es mayor en un orden de magnitud. Además el espesor de las películas de ZnO:Al es al menos 200 veces mayor que el de la película con mejores propiedades ópticas y eléctricas obtenida con Al, lo cual podría considerarse una ventaja para las películas de Al. Las películas de Al se deterioran más rápido que las de ZnO:Al, después de 24 horas la resistividad del Al aumenta en un orden de magnitud, mientras que las películas de ZnO:Al mantiene esta propiedad prácticamente inalterada.

El uso de una u otra película depende del uso específico que se le pueda dar, por lo que no se puede concluir cual presenta mayores ventajas.

## Anexo A

Valor de algunas constantes necesarias para calcular la densidad electrónica del aluminio.

Masa atómica (g/mol)	Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	Valencia
26.9815	2698.72	3

Que el peso atómico del aluminio sea 26.9815 g/mol implica que en 26.9815g hay  $6.023 \times 10^{23}$  átomos. Usando que la densidad del aluminio es 2698.72 kg/m<sup>3</sup> o 26.9872 g/cm<sup>3</sup> podemos calcular el número de átomos de aluminio en un cm<sup>3</sup>.

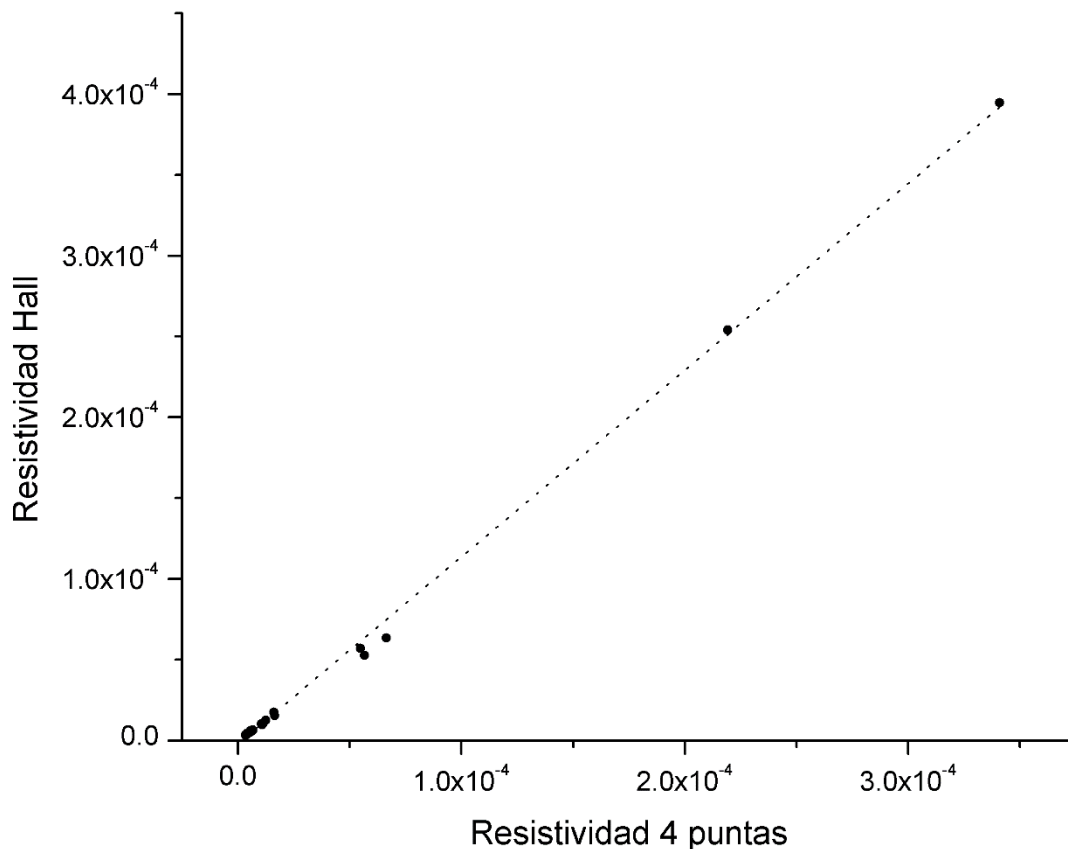
$$\frac{26.9872 \text{g/cm}^3}{26.9815 \text{g}} \cdot 6.023 \times 10^{23} \text{ átomos} = 6.0243 \times 10^{23} \text{ átomos/cm}^3$$

O bien si pasamos la densidad atómica a metros cúbicos tenemos  $6.0243 \times 10^{28}$  átomos/m<sup>3</sup>.

Ya que el aluminio tiene una valencia de 3, es decir que cada átomo contribuye con tres electrones, la densidad electrónica es el triple de la densidad atómica, es decir la densidad electrónica es  $1.8073 \times 10^{29}$  electrones/m<sup>3</sup>.

## Anexo B

La resistividad eléctrica de todas las películas de aluminio se midió mediante la técnica de 4 puntas y mediante efecto Hall. Los datos los dispusimos en una gráfica cuyo eje x tiene los valores de la resistividad 4 puntas y el eje Y los valores de la resistividad medida por efecto Hall.



Los valores se encuentran alrededor de una recta aproximada mediante mínimos cuadrados cuya ecuación es:

$$\rho_{\text{Hall}} = (1.156 \pm 0.008) \rho_{4p} - (1.97 \times 10^{-6} \pm 5.6 \times 10^{-7})$$

Y el valor  $R^2 = 0.99839$

## Referencias

- [1] F. Lacy, «Developing a theoretical relationship between electrical resistivity, temperature, and film thickness for conductors,» *Nanoscale Research Letters*, pp. 1-14, 2011.
- [2] J. E. Medvedeva, *Combining Optical Transparency with Electrical Conductivity: Challenges and Prospects*, Missouri: WILEY, 2010.
- [3] E. Presley, *Transparent Electronics*, Oregon: Springer, 2007.
- [4] D. S. Ghosh, *Ultrathin Metal Transparent Electrodes For the Optoelectronics Industry*, Barcelona: Springer, 2013.
- [5] T. Z. Ben Achour, «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, 2007.
- [6] J. Chang y H. Kuo, «The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor,» *Sensors and Actuators*, n° 84, pp. 258-264, 2002.
- [7] S. G. David y B. Clark, «Transparent Conducting Oxides,» *MRS Bulletin*, vol. 25, n° 08, pp. 15-18, 2011.
- [8] «Xataka,» [En línea]. Available: <http://www.xataka.com/moviles/tu-huella-es-la-entrada-al-smartphone-asi-funciona-el-sensor-biometrico-del-nuevo-iphone-5s>. [Último acceso: 01 Febrero 2016].
- [9] T. Minami, «Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes,» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5822-5828, 2008.
- [10] F. K, «The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals,» *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 34, n° 01, pp. 100-108, 1938.
- [11] H. D. Liu, Y. P. Zhao, G. Ramanath, S. P. Murarka y G. C. Wang, «Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40nm) Cu films,» *Thin Solid Films*, vol. 384, pp. 151-156, 2001.
- [12] A. F. Mayadas, «Intrinsic Resistivity and Electron Mean Free Path in Aluminum Films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 39, n° 9, pp. 4241-4245, 1968.
- [13] G. P. Panta y D. P. Subedi, «Electrical characterization of aluminum thin films measured by using four-point probe method,» *Journal of science, engineering and thecnology*, vol.



- 8, nº II, pp. 31-36, 2012.
- [14] Y. Yagil y G.Deutscher, «Transmittance of thin metal films near the percolation threshold,» *Thin solid films*, nº 152, pp. 465-471, 1987.
- [15] M. Thèye, «Investi ation of the Optical Properties of Au by Means of Thin Sen&ittransparent Fiims,» *Physical review*, vol. 2, nº 8, pp. 3060-3078, 1970.
- [16] A. Axelevitch, B. Gorenstein y G. Golan, «Investigation of optical transmission in thin metal films,» *SciVerse ScienceDirect*, nº 32, pp. 1-13, 2012.
- [17] M.Shanhjahan, «Structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO:Al nanowall structure deposited on glass substrate by spray pyrolysis,» *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 27, nº 4, pp. 885-888, 2009.
- [18] N. Evcimen Duygulu, A. Osman Kodolbas y A. Ekerim, «Influence of deposition parameters on ZnO and ZnO:Al thin films,» *Physica status solid C*, nº 9, pp. 1460-1463, 2014.
- [19] H. Benzarouk y A. Drici, «Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP),» *Superlattices and Microstructures*, nº 52, pp. 594-604, 2012.
- [20] B. Chua, S. Xu y Y. Ren, «High-rate, room temperature plasma-enhanced deposition of aluminum-doped zinc oxide nanofilms for solar cell applications,» *Journal of Alloys and Compounds*, nº 485, pp. 379-384, 2009.
- [21] S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier Science, 2006.
- [22] H. Morkoc, y Ü. Ö zgür, *Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, 2009.
- [23] D. C. Look y C. Coskun, «Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO,» *Physica B*, pp. 32-38, 2003.
- [24] L. Castañeda, «Influence of aluminum concentration and substrate temperature on the physical characteristics of chemically sprayed ZnO: Al,» *Materials science in semiconductor Procesing*, nº 13, pp. 80-85, 2010.
- [25] K. L. Chopra, S. Mayor y D. K. Pandya, «Transparent Conductors-A status review,» *Thin Solid Films*, nº 102, pp. 1-46, 1983.
- [26] S. M. Rozati y S. Akesteh, «Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique,» *Materials characterization*, vol. 58, pp. 319-322, 2007.
- [27] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz, P. Vilarinho y R. Martins, «Effect of different dopant elemets on the properties of ZnO thin films,» *Vacuum*, nº 64, pp. 281-285, 2002.

- [28] G. D. Cody y et.al, «Optical characterization of amorphous silicon hydride films,» *Solar Cells*, nº 2, pp. 227-243, 1980.
- [29] J. E. Hatch, Aluminum, Properties and Physical Metallurgy, USA: American Society for Metals, 1984.
- [30] L. F. Mondolfo, Aluminum Alloys: Structure and Properties, London: Butterworth & Co (Publisher), 1976.
- [31] H. J. C. H. P.D Desai, «Electrical Resistivity of Aluminum and Manganese,» *J. Phys. Chem.*, vol. 13, nº 4, pp. 1131-1172, 1984.
- [32] J. M. Camacho y A. Oliva, «Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures,» *Microelectronics Journal*, nº 36, pp. 555-558, 2005.
- [33] N.G.Semaltianos, «Thermally evaporated aluminium thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 183, pp. 223-229, 2001.
- [34] A. F. Mayadas, M. Shatzkes y J. F. Janak, «Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces,» *Applied Physics Letters*, vol. 14, nº 11, pp. 345-347, 1969.
- [35] W. Zhang y S. H. Brongersma, «Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films,» *Microelectronic Engineering*, nº 76, pp. 146-152, 2004.
- [36] F. Lacy, «Evaluating the Resistivity-Temperature Relationship for RTDs and other conductors,» *IEEE Sensors Journal*, vol. II, nº 5, pp. 1208-1213, 2011.
- [37] M. Fox, Optical properties of solids, Oxford, 2001.
- [38] J. J. M.Langlet, «The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol,» de *Chemistry of advanced Materials*, C.N.R.RAO, 1993, pp. 55-79.
- [39] A. H. Lefebvre, Atomization and Sprays, Purdue: Hemisphere publishing corporation, 1989.
- [40] J. J.C Viguié, «Chemical Vapor Deposition at Low Temperature,» *J Electrochemical Soc*, vol. 122, nº 4, pp. 585-588, 1975.
- [41] G. P. Zigal'skii, The physical properties of thin metals films, London: Taylor & Francis, 2003.
- [42] O. Heavens, Optical properties of Thin Solid films, Dover Publication, 1955.
- [43] A.Roth, Vacuum Technology, New York: North-Holland, 1982.
- [44] A. M. Goodman, «Optical Interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of transparent layer,» *Applied Optics*, vol. 17, nº 17, pp.

- 2779-2787, 1978.
- [45] M.Mohammad, a.Hashim y M.Al-Maamory, «Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, pp. 382-387, 2006.
- [46] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, New Jersey: John Wilwy and Sons, 2006.
- [47] R. A. Weller, «An algorithm for computing linear four-point probe thickness correction factors,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, n° 9, pp. 3580-3586, 2001.
- [48] B. Wojek, «Four-point resistivity correction factors for thin films,» Paul Scherrer nstitute, WLGA, 2009.
- [49] M. Yamashita, «Resistivity correction factor for the four-probe method,» *Journal Applay of Physics*, n° 23, pp. 1454-1456, 1987.
- [50] L. J. V. D. PAUW, «A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Disc of Arbitrary Shape,» *Philips Research Report*, n° 13, pp. 1-9, 1958.
- [51] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley, 1956.
- [52] «Atomic Force Microscopy,» University of the witwatersrand, [En línea]. Available: [http://www.wits.ac.za/research/mmu/microscopy%20and%20microanalysis%20unit/techniques/22235/atomic\\_force\\_microscope\\_afm.html](http://www.wits.ac.za/research/mmu/microscopy%20and%20microanalysis%20unit/techniques/22235/atomic_force_microscope_afm.html). [Último acceso: Septiembre 2015].
- [53] A. W. Robert y A. B. Heather, «Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM),» Department of Chemistry, Northern Kentucky, 2006.
- [54] B. Juarez García y J. C. Alonso Huitrón, *Manual de evaporacion termica de metales*, México, 2015.
- [55] M. Rivera, E. Ramirez, B. Juárez, J. González, J. M. García, L. Escobar y J. C. Alonso, «Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts,» *Thin Solid Films*, 2015.
- [56] R. W. Cohen y G. Cody, «Optical Properties of Granular Silver and Gold Films,» *Physical Review*, vol. 8, n° 8, pp. 3689-3701, 1973.
- [57] R. G.L.Weissler, *Vacuum Physics and Technology(Methods of Experimental Physics)*, Los Angeles,California: Academic Press, 1980.
- [58] M. V. Z.Zhao, «Transparent conducting ZnO:Al films via CCVD for amorphous silicon solar cells,» de *IEEE PVSC*, New Orleans, 2002.

- [59] B. Chandra Mohanty, H. Rak Choi y Y. Muk Choi, «Thickness-dependent fracture behavior of flexive ZnO:Al thin films,» *Journal of physics D. Applied Physics*, nº 44, pp. 1-6, 2011.
- [60] E. Ramirez, M. Bizarro y J. C. Alonso, «Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis,» *thin solid films*, nº 548, pp. 255-258, 2013.
- [61] A. Many, Y. Goldstein y N. Grover, *Semiconductor surfaces*, Jerusalem: North-Hollan, 1971.
- [62] S. Sze, *Semiconductor Devises, Physics and Technology*, John Wiley and Sons, 2010.
- [63] C. W. Litton, D. C. Reynolds y T. C. Collins, *Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications*, John Wiley and Sons, 2011.
- [64] R. Noriega, S. Nehra y A. Salleo, «Solution-Grown n-Type ZnO Nanostructures Synthesis, Microstructure, and Doping,» de *Hadbook of zinc oxides and related materials*, Taylor & Francis, 2013, pp. 59-79.