

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DELGADAS DE ZrO_2
CRECIDAS POR ABLACIÓN LÁSER”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I. Q. LIZBETH OFELIA PRIETO LÓPEZ

Tutor: Dr. Wencel José de la Cruz Hernández

Ensenada, B.C., México

Febrero de 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

DEDICATORIAS

Especialmente para tí Señor que me guías a cada paso que doy, y que no me dejas sola ni siquiera en la más difícil de mis batallas. Con todo mi amor, gratitud y humildad.

A mis amados padres, por su apoyo incondicional, por su gran sabiduría, por su amor, por sus palabras de aliento, por confiar siempre en mí y hacer que yo confíe en mí.

A mis hermanas lindas, por ser siempre mis mejores amigas, por ser la voz de mi conciencia y mejor compañía sin importar la distancia, una vez más ¡el poder de tres está conmigo!, cuñis tú vas en esta dedicatoria como parte de la Chapis.

A los pilares: Esperanza[†] y Miguel[†], Mamá Ofe[†] y Papá Rey por apoyarme siempre y ser la base de mi formación.

A mis amigos y compañeros del cyn (de la A a la Z), a todos los capoeiros y en especial a mis dos ángeles guardianes Paco y Arturo, el camino se hizo mucho más agradable y ligero con su compañía.

Con toda mi admiración al hombre que ha cambiado mi concepción de un físico, **FRZ...**
ILSM

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado con una beca durante mis estudios de maestría.

Al proyecto No. IN107808 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) y al proyecto de CONACyT con referencia 52486, por el apoyo económico otorgado en la parte final de este trabajo.

Al Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSE) y al Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de España en Sevilla, por permitirme realizar una estancia académica en sus instalaciones.

Al personal técnico del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, en particular a la M.C. Eloisa Aparicio, Ing. Israel Gradilla, Ing. Juan Peralta, L.C.C. Margot Sainz, Fis. Jorge Palomares, Ing. Pedro Casillas y Dr. Jesús A. Díaz; también al personal administrativo, académico y al de servicios generales, que de alguna manera contribuyó para la realización del presente trabajo.

A los miembros del comité tutorial, Dr. Mario Farías y Dr. Manuel Herrera, y a los miembros del jurado, Dr. Roberto Machorro, Dr. David Salazar, Dr. Gustavo Hirata y Dra. Georgina Navarrete, por sus valiosas aportaciones a este trabajo.

Y un agradecimiento muy especial a mi director, profesor y cómplice Dr. Wencel de la Cruz, este trabajo no hubiera sido realizado sin su ayuda y participación, agradezco enormemente su paciente instrucción y la oportunidad de trabajar y aprender con él.

RESUMEN

Las múltiples propiedades físicas y químicas del dióxido de zirconio han favorecido su aplicación en diversos campos científicos y tecnológicos. Recientemente, se ha retomado el interés por el estudio de sus propiedades para aplicaciones en forma de película delgada. Sus propiedades ópticas han recibido especial atención, pues lo proponen como posible candidato para reemplazar al SiO_2 en compuerta dieléctrica de transistores. Las propiedades de las películas están ligadas a la morfología y microestructura de la superficie, que a su vez dependen ampliamente del proceso y condiciones de depósito. En este trabajo se depositaron películas delgadas de ZrO_2 y Zr sobre Si (111), en un equipo estándar de ablación láser. Se utilizó un blanco de Zr con pureza de 99.8% y un láser excímero KrF emitiendo en $\lambda=248$ nm, operado a una frecuencia de 10 Hz. Para el crecimiento de las películas de ZrO_2 , la temperatura de sustrato se varió entre temperatura ambiente y 600°C , y la presión de oxígeno en la cámara de crecimiento se varió entre 1 mTorr y 60 mTorr, para diferentes muestras. Las películas de Zr se crecieron utilizando ultra alto vacío y temperatura ambiente. La caracterización se realizó *in-situ* mediante XPS y REELS, y *ex-situ* mediante XRD, AFM, SEM, RBS, reflectancia y elipsometría. En la caracterización por XRD de las películas con estequiometría ZrO_2 se encontró una estructura monoclinica policristalina, y para la película de Zr se encontró una estructura hexagonal policristalina. Para las películas de ZrO_2 se determinó un $n = 2.21$ y un $k = 0.02$ a 550 nm. Mediante REELS se estimó un $E_g = 5$ eV. En el análisis del modo de crecimiento, basado en medidas de rugosidad, se observó que la evolución de la rugosidad en función del tiempo de crecimiento y la escala de medida, mostró un escalado anómalo. Se obtuvieron los exponentes de crecimiento y rugosidad: $\beta = 0.44$ y $\alpha = 1.1$, para la serie de películas P5T0 y, $\beta = 0.53$, $\alpha = 0.87$, para la serie P5T6. La estructura columnar que se observó en las películas se atribuyó a un mecanismo de crecimiento dominado por el efecto del sombreado geométrico.

CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABLAS	V
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	4
3. OBJETIVOS	7
3.1. GENERAL.....	7
3.2. ESPECÍFICOS	7
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	8
4.1. TÉCNICA ABLACIÓN LÁSER (PLD).....	8
4.1.1) <i>Interacción del láser con el blanco.....</i>	<i>11</i>
4.1.2) <i>Interacción del láser con el material expulsado.....</i>	<i>12</i>
4.1.3) <i>Expansión adiabática del plasma y depósito de la película delgada.....</i>	<i>13</i>
4.2. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZRO₂.....	14
4.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	16
4.3.1) <i>Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos (XPS)</i>	<i>16</i>
4.3.2) <i>Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS).....</i>	<i>19</i>
4.4. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	22
4.4.1) <i>Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica por Reflexión (REELS)</i>	<i>22</i>
4.4.2) <i>Reflectancia Especular</i>	<i>25</i>
4.4.3) <i>Elipsometría.....</i>	<i>28</i>
4.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	32
4.5.1) <i>Difracción de Rayos X (XRD).....</i>	<i>32</i>
4.6. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	34
4.6.1) <i>Microscopía de Fuerza Atómica.....</i>	<i>34</i>
4.6.2) <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....</i>	<i>36</i>
4.7. TEORÍA DEL ESCALADO DINÁMICO	39

4.7.1) Obtención de los exponentes.....	44
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
5.1. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	45
5.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	49
5.2.1) Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos.....	49
5.2.2) Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford	55
5.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	59
5.3.1) Reflectancia Especular	59
5.3.2) Elipsometría.....	61
5.3.3) Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica por Reflexión	64
5.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	69
5.4.1) Difracción de Rayos X.....	69
5.5. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	72
5.5.1) Microscopía Electrónica de Barrido	72
5.5.2) Estudio del modo de crecimiento a partir de la teoría del escalado dinámico	75
6. CONCLUSIONES.....	91
BIBLIOGRAFÍA	93

LISTA DE FIGURAS

		Página
Fig. 1.	Esquema de un sistema de ablación láser.....	9
Fig. 2	Fotografía del sistema Riber utilizado en este trabajo.....	14
Fig. 3.	Sustrato de Si (111) utilizado para el crecimiento de las películas de ZrO ₂ , montado sobre un portasustratos de molibdeno.	16
Fig. 4	Esquema de los ángulos involucrados en la técnica RBS: α , β y θ	20
Fig. 5	Diagrama de las diferentes trayectorias de la luz dentro de una película.....	26
Fig. 6.	Espectro típico de reflectancia absoluta producto de la interferencia entre los dos rayos reflejados por una película transparente.	26
Fig. 7.	Esquema del sistema utilizado en las medidas de reflectancia.....	28
Fig. 8.	Cuando dos haces polarizados linealmente se combinan en fase, el haz resultante también tiene polarización lineal.....	29
Fig. 9.	Tipos de polarización de la luz. A) Lineal, cuando los haces se combinan en fase. B) Elíptica, cuando se combinan fuera de fase. C) Circular, con diferencia de fase de 90° y ambas amplitudes iguales.....	29
Fig. 10.	Configuración típica de un elipsómetro: luz polarizada linealmente es reflejada por la superficie de la muestra, el cambio de polarización se mide para determinar las propiedades del material.	30
Fig. 11.	Representación de la polarización elíptica mediante Ψ y Δ , según el sistema coordinado de E_{rp} y E_{rs}	31
Fig. 12.	Haces paralelos reflejados por planos atómicos distintos, ambos haces están en fase pues cumplen con la ley de difracción de Bragg.....	33
Fig. 13.	Esquema de un equipo de AFM, las partes principales son: <i>cantiléver</i> y punta, sensor de la deflexión, escáner piezoeléctrico y el lazo de retroalimentación.	35
Fig. 14.	Modos de operación del AFM: a) modo de contacto, b) modo “tapping”.	36
Fig. 15.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	37
Fig. 16.	Profundidad de escape relativa de diferentes tipos de señales provenientes de una muestra.	38
Fig. 17.	Efecto de los bordes de la superficie en el número de electrones secundarios que escapan. Sólo los electrones secundarios producidos en el área sombreada son capaces de escapar de la superficie.	39

Fig. 18.	Efecto del sombreado en un depósito con a) incidencia normal e b) incidencia oblicua. La figura a) corresponde al llamado modelo de pasto, en el que las partículas llegan de todas direcciones y la velocidad de crecimiento es proporcional al ángulo de exposición θ , en el que una partícula puede llegar a la punta de una columna. La figura b) corresponde al modelo de agujas, en el que todas las partículas incidentes tienen una trayectoria con un ángulo θ respecto a la vertical, por lo que algunas columnas nunca crecen debido al efecto de la sombra de columnas vecinas más altas [72].	42
Fig. 19.	Espectro XPS de la película de Zr depositada a temperatura ambiente.	49
Fig. 20.	Espectro XPS típico de las películas de ZrO ₂ depositadas en este trabajo.	50
Fig. 21.	XPS de alta resolución normalizados de los picos <i>1s</i> del oxígeno (columna izquierda) y <i>3d</i> del zirconio (columna derecha), cada fila corresponde a muestras crecidas con diferente presión de oxígeno: 1, 5, 20, 40 y 60 mTorr de arriba hacia abajo respectivamente. La temperatura de sustrato se indica con el tipo de línea en cada gráfica: -.- temperatura ambiente, \circ 200° C, — 400° C y \blacktriangledown 600° C.	52
Fig. 22.	Deconvolución del pico <i>1s</i> (izquierda) y <i>3d</i> (derecha) de la película P4T2, crecida con presión de oxígeno de 40 mTorr y temperatura de sustrato de 200° C.	53
Fig. 23.	Deconvolución del pico <i>1s</i> (izquierda) y <i>3d</i> (derecha) de la película P1T4, crecida con presión de oxígeno de 1 mTorr y temperatura de sustrato de 400° C. Los resultados de estos ajustes se tomaron como referencia para la deconvolución mostrada en la Fig. 22.	53
Fig. 24.	Espectros y simulación de RBS de películas crecidas a 1 mTorr de oxígeno y una temperatura de sustrato de 400° C, con número de pulsos: 2 500, 50 000, 10 000, 20 000 y 40 000 de arriba hacia abajo.	57
Fig. 25.	Espectro de reflectancia típico de las películas de ZrO ₂ de 40 000 pulsos, este espectro corresponde a la película P1T4-5.	60
Fig. 26.	Modelo de las películas de ZrO ₂ utilizado para simular los espectros de elipsometría.	61
Fig. 27.	Espectro de elipsometría típico de las películas de ZrO ₂ de 40 000 pulsos. Las curvas de Ψ se representan con líneas negras y las curvas de Δ con líneas grises.	62
Fig. 28.	Espectro REELS típico de las películas delgadas de ZrO ₂ crecidas a una presión de 5 mTorr y a una temperatura de sustrato de 600° C.	64
Fig. 29.	Espectro REELS típico de las películas delgadas de Zr crecidas con una presión base en la cámara de 1×10^{-8} Torr y a temperatura ambiente.	65
Fig. 30.	Sección eficaz de dispersión inelástica experimental (cuadrados) para tres energías primarias (etiquetadas) y sección eficaz de dispersión teórica (líneas) evaluadas usando las ELF's para Zr (izq) y ZrO ₂ (derecha), ver Tabla 9.	66

Fig. 31.	Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenidos por REELS, elipsometría y reflectancia (etiquetados) para películas delgadas de (a) Zr y (b) ZrO ₂	68
Fig. 32.	Difractograma de rayos X de una película de zirconio metálico depositada a una temperatura de sustrato de 400° C.....	70
Fig. 33.	Difractogramas de rayos X de las películas de ZrO ₂ de 40 000 pulsos.....	71
Fig. 34.	XRD de alta resolución obtenido con un paso de 0.005° en 21.66 h, de la película P1T6-5 (1 mTorr de O ₂ y 600° C).....	72
Fig. 35.	Imágenes de SEM de la superficie de las películas de ZrO ₂ (a) P5T4* y (b) P5T6*.....	73
Fig. 36.	Imágenes de SEM de la superficie de películas de ZrO ₂ crecidas con nuevos parámetros del láser: 200 mJ, 8 cm fuera de foco y frecuencia de pulso de 10 Hz. (a) P1T0-5 y (b) P6T2.....	73
Fig. 37.	Imágenes de SEM de la superficie de películas de ZrO ₂ depositadas con los nuevos parámetros de láser (a) P5T4 y (b) P6T6.....	74
Fig. 38.	Imagen de SEM de sección transversal de la película de ZrO ₂ P5T6-5.....	75
Fig. 39.	Representación en 2D y 3D de imágenes de AFM con escala de 5µm de las películas de ZrO ₂ de la serie P5T0 con diferente grosor: a) 2500, b) 5000, c) 10 000, d) 20 000 y e) 40 000 pulsos.....	78
Fig. 40.	Distribución de altura de las películas a) P5T0-1, b) P5T0-2, c) P5T0-3, d) P5T0-4 y e) P5T0-5.....	78
Fig. 41.	Perfiles de línea de las cinco películas de diferente grosor que forman la serie P5T0. En las cinco gráficas se usa la misma escala tanto en x como en y para su comparación.....	79
Fig. 42.	Evolución de la rugosidad σ en función del tiempo de depósito, calculada a partir de imágenes de AFM de 5µm x 5µm de películas de la serie P5T0. Los triángulos representan el σ calculado con imágenes de 200 nm x 200 nm.....	80
Fig. 43.	Evolución de la rugosidad en función de la escala de observación. Datos obtenidos de las películas de ZrO ₂ con distintos tiempos de depósito: 250 s, 500 s, 1000 s, 2000 s y 4000 s.....	83
Fig. 44.	Datos de rugosidad de la serie P5T0 reescalados según la (Ec. 41), para diferentes tiempos de depósito: 250 s, 500 s, 1000 s, 2000 s y 4 000s.....	83
Fig. 45.	Representación en 2D y 3D de imágenes de AFM con escala de 5 µm de las películas de ZrO ₂ de la serie P5T6 (5 mTorr de oxígeno y 600° C) con diferente grosor: a) 2500, b) 5000, c) 10 000, d) 20 000 y e) 40 000 pulsos.....	86

Fig. 46.	Distribución de altura de las películas a) P5T6-1, b) P5T6-2, c) P5T6-3, d) P5T6-4 y e) P5T6-5.....	86
Fig. 47.	Perfiles de línea de las cinco películas de diferente grosor que forman la serie P5T6. En todas las gráficas se usa la misma escala en x y en y para fines de comparación.	87
Fig. 48.	Evolución de la rugosidad (σ) en función del tiempo de depósito, calculada a partir de imágenes de AFM de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de películas de la serie P5T6.	87
Fig. 49.	Evolución de la rugosidad de las películas de ZrO_2 de la serie P5T6 en función de la escala de observación. Se muestran las curvas de los cinco tiempos de depósito indicados con el tipo de figura.....	88
Fig. 50.	Datos de rugosidad de la serie P5T6 reescalados según la ecuación (Ec. 41), para diferentes tiempos de depósito: 250 s, 500 s, 1000 s, 2000 s y 4 000s.....	89

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Modelos de crecimiento más importantes, sus ecuaciones, exponentes de escalado y descripción.....	43
Tabla 2. Etiquetas, condiciones de depósito y concentración atómica de los depósitos iniciales.....	46
Tabla 3. Condiciones de crecimiento de las películas de ZrO ₂ utilizadas para el estudio de los modos de crecimiento.	48
Tabla 4. Parámetros de la deconvolución obtenidos durante el ajuste	54
Tabla 5. Concentración atómica de cada grupo de picos	54
Tabla 6. Resultados de la simulación de espectros RBS de las películas de ZrO ₂ crecidas con diferente número de pulsos (ver Fig. 24).....	58
Tabla 7. Grosor, n , k y R^2 de las series P1T4 y P5T4, obtenidos por reflectancia especular.	60
Tabla 8. Grosor, n y k obtenidos con elipsometría para las series P1T4 y P5T4.....	63
Tabla 9. Parámetros de los osciladores que modelan las ELF's	66

1. INTRODUCCIÓN

Desde el principio de la civilización, el hombre ha hecho uso de los materiales y de la energía para mejorar su calidad de vida. Los materiales se encuentran en todo lugar, pues cualquier cosa del entorno está hecha a partir de ellos. Actualmente existe una gran diversidad de materiales, la constante investigación y desarrollo en este campo ha propiciado su uso en nuevas aplicaciones. Un caso particular es el de los óxidos metálicos, compuestos muy utilizados hoy por hoy en la industria. Este grupo de materiales lo integran compuestos de uno o más elementos metálicos combinados con oxígeno los cuales forman óxidos simples (con un elemento metálico) u óxidos múltiples (con dos elementos metálicos).

Dentro del grupo de los óxidos se encuentran los óxidos de metales de transición los cuales reciben una especial atención debido a sus interesantes propiedades físicas. Estas propiedades se atribuyen a la naturaleza del enlace metal-oxígeno, donde los electrones del nivel *d* del metal de transición provocan que el enlace tenga carácter variante entre iónico y metálico. Estos compuestos generalmente poseen estructuras cristalinas complejas. Tienen una amplia variedad de propiedades magnéticas, ópticas y electrónicas, ya que presentan propiedades similares a las de los metales, y a las de materiales aislantes y semiconductores. Dentro de esta diversidad de propiedades físicas, se puede mencionar que algunos son duros, otros blandos, unos tienen brillo metálico y otros son transparentes.

Entre los óxidos de metales de transición más utilizados se encuentra el dióxido de zirconio, ZrO_2 , cuyas propiedades térmicas, mecánicas, ópticas, eléctricas y estabilidad química, han favorecido su aplicación en múltiples campos científicos y tecnológicos.

A continuación se señalan algunas de las aplicaciones más sobresalientes en los últimos años. El ZrO_2 ha sido utilizado como soporte ó componente de soporte de catalizadores de almacenamiento y reducción de NO_x [1], y en catalizadores de tres vías [2] para la conversión simultánea de hidrocarburos, CO y NO_x en H_2O , CO_2 y N_2 . También se ha utilizado para síntesis y descomposición de metanol [3], y para la oxidación parcial del metano [4,5]. Estas aplicaciones se derivan de la buena resistencia mecánica del ZrO_2 y su capacidad de almacenar oxígeno dentro de su estructura.

El ZrO_2 también ha sido utilizado en la elaboración de composites cerámicos, su buena resistencia mecánica es aprovechada para la reducción de fragilidad [6], mejorar la resistencia a la fractura y aumentar el factor de intensidad de esfuerzos para la iniciación de grietas [7]. Los materiales cerámicos cada vez tienen mayor aplicación en campos dominados por metales y aleaciones; sin embargo, una limitante para la completa introducción de los cerámicos en estos campos es precisamente su fragilidad.

Recientemente se han hecho estudios de la aplicación de ZrO_2 en tuberías de aceros de baja aleación (familia de aceros que contiene menor cantidad de los elementos que forman la aleación) para reforzar zonas afectadas térmicamente [8]. El dióxido de zirconio se utiliza para aumentar su resistencia térmica, pues tiene un coeficiente térmico muy bajo y una buena estabilidad térmica. Estas propiedades térmicas hacen que el dióxido de zirconio sea un buen material refractario.

En el área de ciencias médico-biológicas también se han realizado estudios sobre la aplicación del ZrO_2 , pues posee la cualidad de ser un material bio-compatibile. Esta característica del ZrO_2 ha iniciado una serie de investigaciones para su aplicación en implantes óseos. En esta área, el ZrO_2 ha sido propuesto como constituyente de implantes, ya que además de tener alta dureza, resistencia a la fractura y ser biocompatible, presenta propiedades bioactivas, es decir, no induce cambios patológicos y no produce reacción inflamatoria en tejido animal [9].

Otra aplicación del ZrO_2 como biomaterial es en la restauración dental [10], área en la que se requiere biocompatibilidad con el ambiente oral, así como también excelentes propiedades mecánicas y térmicas para soportar los procesos de elaboración de las piezas de restauración. Otro campo en el que recientemente se ha utilizado el ZrO_2 , es en la elaboración de biosensores para detección de peróxido de hidrógeno [11,12], dichos sensores se utilizan en el campo ambiental y agroalimentario.

El ZrO_2 ha sido utilizado en el campo de la óptica y la electrónica principalmente en forma de película delgada, entre las principales aplicaciones se encuentran: recubrimientos de alta reflectividad [13], compuerta dieléctrica de transistores [14], sensor de gases [15,16], entre otros. Todas estas aplicaciones se deben a sus convenientes propiedades ópticas y eléctricas como son: índice de refracción alto, brecha de energía prohibida amplia, pérdida óptica baja, alta

transparencia en la región del visible y del infrarrojo cercano, constante dieléctrica grande, etc. También se ha utilizado como material opto-electrónico en sensores de fibra óptica de temperatura alta [17]. Asimismo, el dióxido de zirconio ha sido utilizado en el área de materiales luminiscentes, donde se han realizado varios estudios de fotoluminiscencia [18] y termoluminiscencia [19] con ZrO_2 puro y dopado con algunas tierras raras como: neodimio, samario, erbio y europio [20,21,22].

Las propiedades del ZrO_2 , así como las características de su superficie, son de vital importancia cuando se trata de aplicaciones en forma de película delgada. En tales aplicaciones, las propiedades ópticas y eléctricas tienen un papel muy importante, pues determinan la calidad y desempeño de las películas. La variación de estas propiedades está íntimamente ligada al proceso y condiciones de depósito. Por ello, para el desarrollo y control de procesos de depósito en los que se obtengan películas con características deseadas, es sumamente necesario el conocimiento de los eventos que suceden durante el crecimiento de las películas, y de la forma en que las condiciones de depósito afectan dichos eventos.

Una de las características más importantes de las películas delgadas es la morfología de su superficie, la cual depende ampliamente del proceso y las condiciones de depósito. En el presente trabajo, se muestran resultados de la síntesis y la caracterización de películas delgadas de ZrO_2 depositadas por ablación láser, también se incluye el estudio de la evolución de la morfología de la superficie de dichas películas, el cual se basó en medidas de rugosidad, obtenidas por AFM. A partir de estos resultados fue posible inferir el mecanismo responsable del modo de crecimiento de las películas.

2. ANTECEDENTES

Las diversas aplicaciones del dióxido de zirconio conocidas actualmente, han sido generadas gracias a las múltiples investigaciones basadas en dicho material; del mismo modo, su estudio continuo permite encontrarle nuevas aplicaciones y optimizar los métodos de síntesis para mejorar sus propiedades físicoquímicas. A continuación se mencionan los métodos de síntesis y caracterización del ZrO_2 encontrados en la literatura, también se nombran algunos estudios teóricos realizados sobre este material.

Entre los métodos de crecimiento más comunes para películas de ZrO_2 se encuentra el depósito por vapores químicos (CVD, por sus siglas en inglés) [23,24], generalmente realizado sobre sustratos de silicio (111) ó (100). También se encuentran variantes de esta técnica como son: el depósito por vapores químicos metal-orgánicos (MOCVD) [25], donde se obtiene la película a partir de un metal-orgánico de Zr; el depósito por vapores químicos foto-asistido (photo-CVD) [26], que utiliza lámparas UV para los depósitos; y el depósito por vapores químicos asistido por plasma (PECVD) [27], donde el depósito es asistido por un plasma. Otras técnicas recientemente utilizadas para producir películas delgadas de dióxido de zirconio son: la técnica de ablación láser [28,29], conocida como PLD por sus siglas en inglés, “pulsed laser deposition”, y la técnica de erosión iónica [30,31] mejor conocida por su nombre en inglés, “sputtering”.

El dióxido de zirconio ha sido caracterizado por diversas técnicas, entre ellas se encuentran: la espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS) [32], la espectroscopía de electrones Auger (AES) [31,33,34], la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) [33], la espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) [34], la difracción de rayos-X (XRD) [34], la microscopía de transmisión de electrones (TEM) [35] y la técnica de elipsometría [36]. Estos estudios experimentales, combinados con los estudios teóricos, han permitido identificar las principales características del dióxido de zirconio, como por ejemplo, su estructura cristalina, la cual típicamente corresponde a alguna de las siguientes: monoclinica, tetragonal o cúbica [37]. La estructura en la que el dióxido de zirconio cristaliza, depende fuertemente de la técnica y de la temperatura utilizada para su crecimiento. Bajo condiciones moderadas de presión y temperatura la estructura más estable es la monoclinica.

G. Marletta y S. Pignataro [38] en 1985, estudiaron la naturaleza de las excitaciones electrónicas del ZrO_2 , utilizaron ESCA (XPS) para discriminar los picos de fotoemisión, y el resto de los picos los identificaron utilizando espectros de REELS, realizados sobre la misma muestra. En el mismo año, K.O. Axelsson *et al.*[33] realizaron estudios de EELS para explicar las estructuras de satélites de los picos Auger más intensos en los espectros de AES. Con estas dos técnicas también estudiaron la cinética de la oxidación del zirconio, observaron que las capas más cercanas a la superficie se oxidan rápidamente, y que en exposiciones prolongadas, la velocidad de oxidación de las subcapas depende de la velocidad de disociación del O_2 y del transporte de oxígeno a través de la capa de ZrO_2 .

Las propiedades ópticas del dióxido de zirconio reportadas a la fecha, varían en un amplio intervalo de valores, en el caso de la brecha de energía prohibida (E_g), se han reportado valores entre 4.58 y 7.8 eV, así mismo, el índice de refracción (n) se ha reportado en un intervalo entre 1.75 y 2.2 [23, 30, 36] a 550 nm. Ambas propiedades ópticas dependen de varios factores como son el grosor de la película, la temperatura de sustrato durante el depósito, el método de depósito, entre otros. La constante dieléctrica (K) del ZrO_2 , también se ha reportado en un intervalo grande, desde 14 hasta 30 [23], dependiendo de la frecuencia de la luz y de la temperatura utilizadas durante la medición.

Algunos trabajos teóricos también han tenido como base la estructura cristalina y estructura electrónica del dióxido de zirconio. Entre éstos se encuentra el trabajo de Terki *et al.* [39], quienes utilizaron la teoría del funcional de la densidad, para calcular la estructura de bandas y la densidad de estados de las fases cristalinas del ZrO_2 , en estado base. En dicho trabajo, realizaron cálculos de estabilidad y energía total de cada fase cristalina, obtuvieron que la energía correspondiente a cada fase presenta el siguiente orden: $E^{\text{monoclínica}} < E^{\text{tetragonal}} < E^{\text{ortorrómbica (bruquita)}} < E^{\text{cúbica}} < E^{\text{ortorrómbica (cotunita)}}$; donde la menor energía total corresponde a una mayor estabilidad estructural. También calcularon los parámetros de red de sus fases cristalinas, y reportaron los valores de $a=0.519$ nm, $b=0.525$ nm y $c=0.535$ nm para la estructura monoclínica; también estudiaron las presiones de transición entre fases y el módulo de elasticidad del material en bulto. Otro trabajo teórico fué realizado por L.K. Dash *et al.* [40] en 2005, en él aplicaron cálculos de primeros principios o “ab initio” para interpretar y predecir los espectros producidos por excitación de los electrones de valencia, en experimentos tales como los de fotoemisión,

espectroscopía isocromática de Bremsstrahlung, espectroscopía de pérdida de energía electrónica y absorción óptica.

Actualmente existe gran variedad de estudios enfocados en el dióxido de zirconio, sin embargo, para el conocimiento del autor, a la fecha no se han realizado trabajos relacionados con el modo de crecimiento y la evolución de la rugosidad, de películas delgadas de ZrO_2 , en función del tiempo de depósito y de la escala de medida. El estudio del modo de crecimiento de los materiales, en general, posee una gran importancia. Sin duda, el conocimiento de los fenómenos y procesos que se llevan a cabo desde las primeras etapas de su formación, permite tener una mejor noción de las variables que afectan su crecimiento; al conocer estos factores es posible desarrollar, controlar y optimizar los procesos de producción de materiales, así como también, es posible desarrollar materiales con características específicas. En el caso de las películas delgadas, su buen desempeño y calidad dependen enormemente del control de las condiciones de crecimiento, pues éstas determinan las propiedades y características finales de las películas obtenidas.

En el presente trabajo, el modo de crecimiento y la evolución de la rugosidad de las películas delgadas de ZrO_2 , depositadas por la técnica ablación láser, se estudiaron a partir de la teoría del escalado dinámico. Esta teoría establece que la rugosidad de una película delgada depende de dos variables: el tiempo de depósito y la escala de medida, las cuales siguen leyes bien definidas [41]. El interés por saber cómo influyen estas variables en la rugosidad de una película delgada, tiene origen en los trabajos de Family y Vicsek [41], quienes estudiaron desde el punto de vista teórico, la estructura fractal de recubrimientos en forma de islas. Las leyes que rigen la rugosidad de una película delgada relacionan dicha rugosidad con el tiempo de depósito y la escala de medida, en forma exponencial. La determinación experimental de dichos exponentes y su comparación con algunos modelos teóricos, permiten obtener información del modo de crecimiento de las películas delgadas sobre un determinado sustrato.

3. OBJETIVOS

3.1. General

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de dióxido de zirconio crecidas por ablación láser y estudiar su modo de crecimiento a partir de los exponentes de crecimiento, calculados en base a medidas de rugosidad obtenidas por microscopía de fuerza atómica.

3.2. Específicos

Determinar condiciones de presión de oxígeno óptimas para el depósito de películas delgadas con la estequiometría ZrO_2 por medio de la técnica de ablación láser.

Determinar las condiciones de temperatura del sustrato que permitan realizar depósitos de películas delgadas de ZrO_2 por PLD, estables y con una estructura bien definida.

Depositar películas delgadas de ZrO_2 , mediante PLD, con distintos grosores.

Realizar análisis de XPS y REELS *in-situ* de las películas depositadas para monitorear la composición y las propiedades ópticas de las películas inmediatamente después de su depósito, sin que éstas sean expuestas al ambiente.

Caracterización estructural, morfológica, composición química y determinación de las propiedades ópticas *ex-situ* de las películas, mediante análisis de XRD, microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS), reflectancia y elipsometría.

Estudiar la evolución de la rugosidad a partir de las imágenes de AFM de las películas de ZrO_2 depositadas con diferentes grosores.

Aplicar la teoría del escalado dinámico para la interpretación de los modos de crecimiento de las películas de ZrO_2 .

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe brevemente la técnica de crecimiento para las películas de ZrO_2 , así como también, cada una de las técnicas que se emplearon para su caracterización. Al final de la sección se presenta una pequeña introducción a la teoría del escalado dinámico, la cual se utilizó para el estudio de la evolución de la superficie de las películas.

4.1. Técnica Ablación Láser (PLD)

Con esta técnica, el crecimiento de películas delgadas se logra con la ablación de uno o más blancos, mediante un láser pulsado. Esta técnica se utilizó por primera vez en 1965 por Smith y Turner [42], para sintetizar películas delgadas de materiales semiconductores y dieléctricos. Sin embargo, fue hasta 1987 cuando se estableció como una técnica de depósito, gracias al trabajo realizado por Dijkkamp y colaboradores [43], quienes depositaron películas delgadas superconductoras de altas temperaturas críticas. En el trabajo de Dijkkamp se señalaron las principales características de la técnica, como: transferencia de la estequiometría del blanco a la película depositada, la versatilidad para ser utilizada tanto en ultra alto vacío (UHV) como en altas presiones de gases reactivos, altas velocidades de depósito (alrededor de 0.1 nm por pulso) y la presencia de “gotas” sobre la superficie del sustrato. A partir de dicho trabajo, la técnica de ablación láser ha sido utilizada para sintetizar películas de una gran variedad de compuestos, tales como: óxidos, nitruros, carburos, sistemas metálicos, polímeros y fullerenos.

A diferencia de otras técnicas, PLD es capaz de crear películas con estequiometría muy cercana a la del blanco, a esto se le conoce como transferencia de la estequiometría del blanco al sustrato. La transferencia de estequiometría se logra gracias al rápido e intenso calentamiento de la superficie del blanco con cada pulso del láser. Generalmente, se alcanzan temperaturas de hasta 5000 K en aproximadamente 5 ns, que corresponde a una velocidad de calentamiento alrededor de 1×10^{12} K/s [44], esto asegura que todos los componentes del blanco se evaporen al mismo tiempo, independientemente de sus energías de enlace.

Otras características importantes de ablación láser son la simplicidad y flexibilidad experimental, pues sólo se requiere un láser pulsado, una cámara de depósito, un blanco y un sustrato sobre el cual se depositará el material extraído del blanco para formar la película; además, no necesita

polarización eléctrica, ni refrigeración y es posible usar cualquier tipo de blanco. Es posible trabajar con presiones altas, mayores a 10 mbar, de gases inertes ó reactivos, debido a que el láser se hace incidir desde el exterior de la cámara de depósito sobre el blanco. También es posible aumentar la temperatura del sustrato incorporando un sistema de calentamiento. Se puede rotar el sustrato o bien, modificar la distancia entre el blanco y el sustrato. Los parámetros del láser, como: energía del láser, longitud de onda, duración del pulso o frecuencia del pulso, también pueden ser modificados. La modificación de todas estas condiciones de preparación permite generar distintas propiedades y características en los depósitos.

En la Fig. 1 se muestra un esquema de la configuración del equipo de depósito, en ella se observa que el sustrato y el blanco están colocados uno frente al otro, dado que, cuando el láser incide sobre el blanco y evapora material, éste sale expulsado de la superficie del blanco hasta toparse con el sustrato para depositarse sobre él y formar la película. La distancia entre el blanco y el sustrato es generalmente entre 2 y 10 cm. El láser incide sobre el blanco en forma oblicua con respecto a la normal de su superficie.

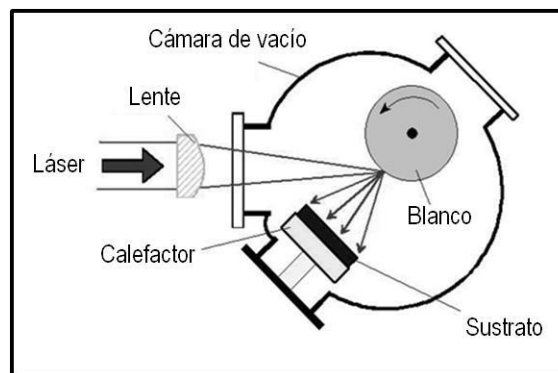


Fig. 1. Esquema de un sistema de ablación láser.

Una característica también importante de la técnica es la alta energía cinética que adquieren las especies que salen del blanco por la interacción con el láser, pues la alta energía cinética de ellas, favorece una mayor densidad de las películas y mejor adherencia al sustrato. Estas especies generadas alcanzan una energía cinética desde 10 hasta 100 eV o más, dependiendo de la densidad de energía del láser y del blanco utilizado [45]. Según Fähler y Krebs [44], la velocidad de estas partículas tiene una distribución tipo Maxwell-Boltzmann modificada, como se indica en la siguiente expresión:

$$f(v_z) \propto v_z^3 \cdot \exp\left(-\frac{m_a(v_z - v_{cm})^2}{2k_B T_{eff}}\right) \quad (\text{Ec. 1})$$

donde v_z es la velocidad de las partículas calculada a partir de la distancia blanco-sustrato y el tiempo de llegada al sustrato, T_{eff} es la temperatura efectiva, v_{cm} es la velocidad promedio de las partículas y m_a su masa. La alta velocidad de depósito en ablación láser, provocada por la rápida evaporación del blanco y la elevada energía cinética de las partículas que llegan al sustrato, permite la obtención de depósitos con fases metaestables o amorfos [46].

A pesar de las múltiples características positivas que posee la técnica ablación láser, también posee dos desventajas importantes que limitan su aplicación en la industria. Una de ellas es la alta direccionalidad de las especies que salen del blanco, esto provoca que se obtengan películas no homogéneas, con una distribución de grosor del tipo $\cos^n\theta$, donde θ es el ángulo que se observa entre el eje de incidencia del láser sobre el blanco y un punto cualquiera del sustrato, n define la direccionalidad del flujo y puede tomar valores entre 2 y 20, según las condiciones del depósito [47]. Esta desventaja hace que el área de depósito con grosor homogéneo no sea mayor a unos pocos mm^2 . Una solución propuesta en el trabajo de R. K. Singh [47] para obtener un área mayor de grosor homogéneo, es utilizar áreas de incidencia del láser sobre el blanco mayores a 1 cm^2 o menores de 1 mm de lado. Una segunda propuesta es el uso de la llamada “geometría fuera del eje”, la cual consiste en hacer girar el sustrato alrededor del eje que forman el blanco y la pluma del láser, durante el depósito [47].

La otra desventaja es la formación de gotas de material sobre el sustrato, a lo que comúnmente se le llama “splashing”, por su traducción al inglés. Estas gotas pueden ser del tamaño de unos cuantos nanómetros o incluso de algunas micras. El origen de estas gotas no se conoce con precisión, sin embargo, existen estudios que atribuyen un origen distinto a cada tipo de gota según su dimensión. Por ejemplo, se asume que las gotas más grandes provienen directamente del blanco, como material fundido que no alcanzó a evaporarse debido a la baja energía del láser, de modo que la solución más recomendada en la literatura, es buscar el valor óptimo de energía del láser, al cual se obtenga una buena evaporación del material, sin exceder el límite máximo de energía a partir del cual se generan mecanismos que producen gotas pequeñas [48].

Por otro lado, la formación de gotas pequeñas se atribuye a distintos mecanismos, uno de ellos es la “ebullición subsuperficial” [49], que implica la absorción del láser por el blanco, lo cual

genera un calentamiento en su interior superior al punto de ebullición, mientras que su superficie se mantiene a una temperatura inferior, debido al calor consumido por la evaporación, esto provoca la expulsión violenta de material de la superficie, en forma de gotas que solidifican durante su trayecto al sustrato. Otro mecanismo sugerido es la “erosión hidrodinámica”, donde ocurre la dilatación de la superficie del blanco provocada por la fusión del mismo, de tal forma que las asperezas de la superficie aumentan de volumen hasta separarse y generar gotas. Un tercer mecanismo sugerido, es la condensación o formación de cúmulos de iones y/o átomos extraídos del blanco, también llamados “clusters” por su traducción al inglés. Las soluciones propuestas en la literatura son: optimización de los parámetros experimentales, el uso de doble láser, la geometría del sistema de depósito “fuera del eje”, el uso de filtros de velocidad, entre otros [48].

Si bien, ablación láser es una técnica sencilla desde el punto de vista experimental, los procesos físicos que permiten el depósito no lo son, por el contrario, estos mecanismos poseen un alto grado de complejidad. El proceso de ablación láser se puede dividir en tres etapas: a) interacción del láser con el blanco, b) interacción del láser con el material expulsado, c) expansión adiabática del plasma y depósito de la película delgada. A continuación se describen brevemente cada una de estas etapas.

4.1.1) *Interacción del láser con el blanco*

Esta etapa abarca desde la incidencia del láser sobre la superficie del blanco, hasta la emisión de material por la interacción del láser con el blanco. El mecanismo de absorción y transmisión de la energía del láser dentro del blanco, dependen tanto de los parámetros del láser (densidad de potencia, longitud de onda, duración del pulso) como de las propiedades ópticas (reflectividad, coeficiente de absorción) y térmicas (calor específico, conductividad térmica) del blanco. Cuando se utilizan densidades de potencia del láser moderadas y longitud de onda en el infrarrojo, el mecanismo predominante es el térmico, en el cual la energía se absorbe en forma de excitaciones electrónicas, éstas al relajarse se transforman en vibraciones de la red de átomos que producen el calentamiento del material. Por otro lado, densidades de potencia elevadas ($> 1 \times 10^8$ W/cm²) y longitud de onda del láser en el ultravioleta, promueven el mecanismo por ruptura dieléctrica; el enorme campo eléctrico asociado al láser ($\sim 10^5$ V/cm²) induce la generación de

portadores libres, dando origen a la ruptura dieléctrica del material, lo que le permite absorber gran parte de la radiación que llega [45]. Éste mecanismo permite una emisión más estequiométrica que el mecanismo térmico. Para lograr la evaporación de un material es necesario superar cierto umbral de energía con el láser, esta densidad de energía necesaria, depende del calor específico y calor latente de vaporización propios de cada material.

Para estimar de forma sencilla la cantidad de material evaporado durante un pulso, se emplea un balance de energía, donde se considera que la energía incidente del láser es igual a la energía necesaria para evaporar las capas superficiales del blanco, la energía absorbida por el plasma y la pérdida de energía por el sustrato; la suma de las dos últimas forma lo que se conoce como umbral de energía (E_{th}). El balance de energía se expresa en la siguiente ecuación [45]:

$$\Delta x = \frac{(1-R)(E - E_{th})}{(\Delta H + C_v \Delta T)} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde Δx es el grosor del material evaporado, R la reflectividad del blanco, ΔH calor latente de vaporización, C_v capacidad calorífica a volumen constante y ΔT el máximo cambio de temperatura. Esta ecuación sólo es válida en un régimen donde la longitud de difusión térmica $(2D\tau)^{1/2}$ es mayor a la longitud de absorción del láser en el blanco dada por $1/\alpha$, en los que D representa la difusividad térmica del material, τ el tiempo que dura un pulso y α el coeficiente de absorción [45].

4.1.2) Interacción del láser con el material expulsado

Con el inicio del pulso comienza la emisión de material del blanco, y debido a que el pulso dura algunos nanosegundos (5 a 30), parte de él llega a interactuar con el material emitido, alterando su composición y estado energético. Esta absorción de energía provoca la disociación de moléculas presentes y la ionización de átomos neutros mediante procesos fotónicos o impacto electrónico, dando paso a la formación de un plasma [45].

La absorción de la energía del láser inicialmente se realiza mediante la absorción de un fotón por un electrón, a esto se le conoce como proceso de Bremsstrahlung inverso. La capacidad de absorción de energía del plasma se determina con el coeficiente de absorción del plasma α_p , que tiene la siguiente expresión [45]:

$$\alpha_p = 3.69 \times 10^8 \left(\frac{Z^3 n_i^2}{T^{0.5} \nu^3} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] \quad (\text{Ec. 3})$$

donde Z es la carga promedio del plasma, n_i la densidad iónica del plasma, T la temperatura del plasma, ν es la frecuencia de la luz del láser, h es la constante de Plank y k la de Boltzmann. Como se observa en la expresión, el coeficiente de absorción es proporcional a la densidad iónica; por este motivo la mayor absorción se da en la cercanía de la superficie del blanco, pues es ahí donde se encuentra la mayor concentración de especies ionizadas, ya que la gran velocidad de expansión del plasma provoca una rápida disminución de la densidad de iones y electrones, de tal manera que en regiones alejadas de la superficie del blanco el plasma se vuelve transparente al láser [45].

4.1.3) *Expansión adiabática del plasma y depósito de la película delgada*

Después de terminado el pulso, el plasma continúa expandiéndose pero ahora de forma adiabática, pues no recibe más energía del láser, y por lo tanto, tampoco hay más partículas evaporadas que sigan alimentando el plasma. En este régimen, la energía térmica se transforma rápidamente en energía cinética, lo que provoca que se alcancen grandes velocidades de expansión de las partículas que componen el plasma.

La velocidad de expansión del plasma está controlada por el gradiente de presión y la masa de las partículas que lo forman. La dirección de expansión en la que se alcanza la máxima velocidad de las especies es la dirección perpendicular a la superficie del blanco, ésto da origen a la forma alargada característica del plasma conocida como pluma del plasma. La forma que adquiere el plasma durante su expansión adiabática da información de la distribución de densidad de partículas que contiene, esta forma adquirida la mantiene durante el depósito. Es por ésto que las características del plasma influyen en las características de la película depositada, una prueba clara son los contornos de igual grosor que se forman en el sustrato, similares a la distribución de las partículas en el plasma [45].

4.2. Crecimiento de las Películas Delgadas de ZrO_2

Las películas de dióxido de zirconio se depositaron sobre sustratos de Si (111) y se utilizó un blanco de Zr con 99.8% de pureza. Los depósitos se realizaron dentro del sistema de ablación láser de la compañía RIBER, ilustrado en la Fig. 2. Dicho sistema se compone de tres cámaras de ultra alto vacío (UHV): la cámara de introducción, que es donde se introducen los sustratos y los blancos; la cámara de crecimiento, donde se realizan los depósitos, y cámara de análisis, donde se realizan *in-situ* análisis de XPS, AES, REELS. Cada cámara está equipada con una bomba iónica y una bomba de sublimación de titanio. Las cámaras están interconectadas mediante válvulas de compuerta. Una descripción más detallada del sistema se encuentra en la literatura [50]. En este trabajo todos los análisis de XPS y REELS se realizaron inmediatamente después de terminar el depósito, sin que las películas salieran del sistema.

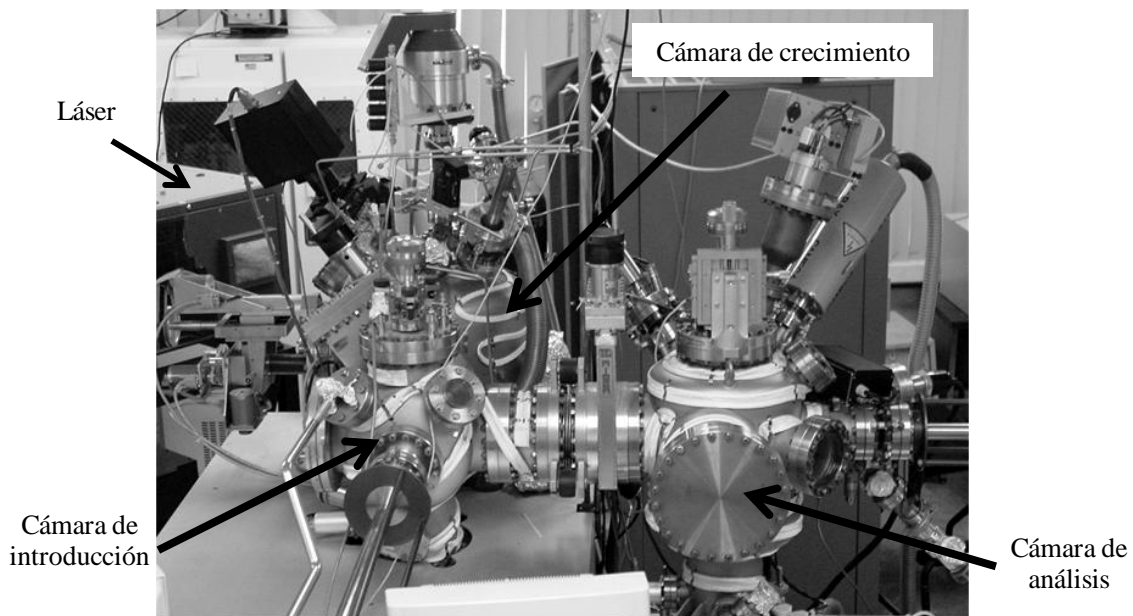


Fig. 2 Fotografía del sistema Riber utilizado en este trabajo

Para los depósitos se utilizó un láser de excímero de KrF de la compañía Lambda Physik LPX 200 emitiendo a $\lambda = 248$ nm, correspondiente a una energía del fotón de 5 eV, con duración de pulso de 20 ns, operado a una frecuencia de 10 Hz (10 pulsos por segundo), y con energía total por pulso de 200 mJ. La lente de enfoque del láser se desplazó 8 cm fuera del foco para iluminar un área mayor y reducir la densidad de energía por pulso. La presión base de la cámara de

crecimiento antes de iniciar los depósitos, fue del orden de 1×10^{-8} Torr. La presión de oxígeno en la cámara de crecimiento se fijó a 1,5, 10, 20, 40 y 60 mTorr para distintos depósitos, con la finalidad de observar el efecto de la presión de oxígeno en las películas delgadas. También la temperatura del sustrato se fijó a diferentes valores entre temperatura ambiente ($RT \sim 25^\circ\text{C}$) y 600°C para observar su efecto en el crecimiento de las películas delgadas.

Como se muestra en la Tabla 3, se crecieron series de películas delgadas de ZrO_2 bajo las mismas condiciones, pero con diferente número de pulsos: 2500, 5000, 10000, 20000 y 40000. Con estas películas de distintos grosores se realizó el estudio de la evolución de la rugosidad y modos de crecimiento de las mismas. Las técnicas utilizadas para el análisis y caracterización de las películas delgadas, así como las condiciones de operación, se describirán posteriormente.

Para crecer las películas delgadas de ZrO_2 se siguió el procedimiento que a continuación se describe:

- a) Se aseguran los sustratos de Si (111) sobre los porta sustratos (ver Fig. 3) y enseguida se colocan en la cámara de introducción previamente presurizada.
- b) Al recuperarse un vacío del orden de 10^{-8} Torr las cámaras pueden ser comunicadas y entonces el sustrato puede ser colocado dentro de la cámara de crecimiento.
- c) Antes de comenzar el depósito de la película es necesario alinear el láser sobre el blanco de zirconio y ajustar el área de incidencia del láser sobre el mismo. Mientras tanto, se coloca un obturador que impide el paso de material extraído al sustrato de Si, para evitar que comience el crecimiento de la película delgada.
- d) Se ajusta la temperatura del sustrato hasta obtener el valor deseado y después se enciende el motor que rota el sustrato.
- e) Se introduce el oxígeno en la cámara de crecimiento hasta obtener la presión de oxígeno deseada.
- f) Concluidos los pasos anteriores se quita el obturador y se activa el láser previamente programado con la cantidad, frecuencia y energía de los pulsos deseados para realizar el depósito.



Fig. 3. Sustrato de Si (111) utilizado para el crecimiento de las películas de ZrO_2 , montado sobre un portasustratos de molibdeno.

4.3. Caracterización Físicoquímica

Dentro de la caracterización físicoquímica se incluyó la composición química de las películas delgadas determinada mediante espectroscopía de electrones fotoemitidos y espectrometría de retrodispersión de Rutherford. A continuación se describen brevemente las técnicas y condiciones utilizadas durante la caracterización.

4.3.1) *Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos (XPS)*

La espectroscopía electrones fotoemitidos es una de las técnicas de análisis de superficies más populares, se emplea principalmente en estudios de estructura de bandas, distribución de estados y composición superficial. Esta técnica tiene como fundamento el efecto fotoeléctrico, el cual implica la absorción de un fotón por un electrón. Cuando el fotón es absorbido por el átomo provoca la excitación de un electrón que salta desde un nivel interno hacia un estado vacío, dejando al átomo en estado ionizado. El proceso de fotoionización se puede escribir como:



Haciendo un balance de energía del proceso de fotoionización y considerando conservación de energía, se tiene la expresión:

$$KE = h\nu - [E(A^+) - E(A)] \quad (\text{Ec. 4})$$

donde KE es energía cinética que corresponde a la energía del electrón excitado, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, $E(A^+)$ es la energía del átomo ionizado y $E(A)$ es la energía del átomo neutro.

El término dentro del corchete representa la energía de enlace del electrón (BE , por sus siglas en inglés). Todas estas energías tienen como referencia el nivel de Fermi.

Se sabe que cada elemento tiene una configuración electrónica característica y que cada electrón tiene una energía de enlace propia correspondiente al orbital atómico que ocupa, por lo tanto, es posible identificar a qué tipo de átomo (y/o compuesto) y a qué orbital pertenece un electrón fotoemitido con cierta energía cinética, siempre que se conozca la energía del fotón que excitó dicho átomo. El conjunto de energías de ionización de los orbitales del átomo producen un patrón de picos característicos que forman el espectro particular de cada elemento, con esto es posible identificar los elementos presentes en la superficie de la muestra.

La espectroscopía de electrones fotoemitidos es considerada una técnica superficial, pues a pesar de que los fotones alcanzan a penetrar alrededor de $10\ \mu\text{m}$, dependiendo de cada material (grosor llamado piel del material), el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, del orden de $10\ \text{nm}$, según el material, por lo que los electrones detectados deben provenir de las capas más superficiales del material estudiado.

Con los espectros obtenidos en XPS es posible identificar los estados químicos de una superficie mediante la posición en energía de los picos y la separación entre ellos, para ello es necesario hacer previamente la corrección por efectos de carga eléctrica de la superficie. También es posible hacer análisis cuantitativos calculando el área debajo de los picos característicos de cada elemento presente en la muestra y los factores de sensibilidad de la técnica para cada uno de estos elementos. Más detalles sobre esta técnica se pueden encontrar en la referencia [51].

En este trabajo, las medidas de XPS se realizaron *in-situ* con radiación $\text{Al K}\alpha$ (emisión con $\lambda = 8.339\ \text{Å}$, correspondiente a una energía de $1486.6\ \text{eV}$) y un analizador de electrones MAC-3. Se efectuaron dos tipos de análisis de XPS sobre las muestras: uno general o de baja resolución y otro de alta resolución. Con el análisis general es posible observar una amplia ventana de energía de enlace, esto se hace con la finalidad de detectar picos de todos los elementos presentes en la superficie de las películas. Los espectros generales se realizaron en un rango de energía de enlace de $1200\ \text{a}\ 0\ \text{eV}$, con un paso de $1\ \text{eV}$, resolución nominal de $3\ \text{eV}$ y 10 ciclos por medida.

Los espectros de alta resolución se realizan en una ventana de energía de enlace específica, generalmente se lleva a cabo en la región correspondiente al pico más significativo de cada elemento. Este análisis se hace para tener una mejor resolución del pico y poder observar con mayor detalle su forma, así como medir el área del pico, misma que se utiliza para la cuantificación elemental. En este trabajo los análisis de alta resolución se hicieron para el pico $3d$ del zirconio ($Zr3d$) y $1s$ del oxígeno ($O1s$) en ventanas de energía de enlace de 190 a 170 eV y 536 a 526 eV respectivamente, ambas con paso de 0.1 eV, resolución nominal de 0.5 eV y 100 ciclos por medida.

Para la cuantificación elemental, además del área del pico significativo de cada elemento presente en la muestra, es necesario calcular el factor de sensibilidad relativa, S , para cada elemento, el cual se obtiene a partir de la expresión [52]:

$$S = \sigma \lambda_{IMFP}(E_k) T(E_k) L(\theta) \quad (\text{Ec. 5})$$

donde σ es la sección eficaz de fotoionización, $\lambda_{IMFP}(E_k)$ es el camino libre medio inelástico, $T(E_k)$ es la función de respuesta del analizador, la cual es una característica propia de cada sistema y que se puede aproximar como el inverso de la energía cinética, y $L(\theta)$ es el término anisotrópico, que se refiere a la probabilidad de que el fotoelectrón salga en la dirección del analizador y está dado por la expresión [51]:

$$L(\theta) = 1 + 0.5\beta \left(\frac{3}{2} \text{sen}^2\theta - 1 \right) \quad (\text{Ec. 6})$$

donde β es una constante para cada nivel de energía, conocida como parámetro asimétrico [53] y θ es el ángulo entre el analizador y la fuente. De la expresión se deduce que hay un ángulo θ especial de 54.7° en el que $L(\theta)$ toma el valor de 1. En el sistema utilizado en este trabajo el ángulo θ es de 60° , muy cercano al ángulo especial, es por eso que se despreció la contribución del término anisotrópico en el cálculo de S . Con el área del pico característico de cada elemento en la muestra y con el factor de sensibilidad para cada uno de ellos es posible hacer la cuantificación utilizando la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \times 100\% \quad (\text{Ec. 7})$$

donde C_x es la concentración, I_x es el área del pico y S_x el factor de sensibilidad, todos correspondientes al elemento x ; el denominador representa la suma de la razón entre área del pico y factor de sensibilidad para cada elemento presente en la muestra.

4.3.2) Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La espectroscopía de retrodispersión de Rutherford recibe su nombre en honor a Ernest Rutherford quien propuso el modelo de átomos con núcleo. RBS es una de las herramientas más poderosas para obtener perfiles de profundidad y análisis cuantitativos sin necesidad de destruir la muestra. Ésta se basa en la medición de la intensidad y la energía de los iones retrodispersados por la muestra donde ha incidido el haz de iones. El haz está formado por iones altamente energéticos, generalmente de 1 a 4 MeV. Estos iones son núcleos de elementos, entre ellos los más utilizados son las partículas α (He^{2+}) y los núcleos de H.

Cuando un haz de iones incide sobre la muestra, algunos iones interactúan con los átomos de la superficie, sin embargo la mayoría logra entrar en el sólido. La distancia que los iones alcanzan a penetrar es alrededor de 10 μm , dependiendo de cada material. Durante esta trayectoria, sólo una parte de los iones sufre colisiones con los núcleos atómicos y el resto queda implantado en el material. El choque entre los iones y los núcleos provoca la dispersión elástica de los iones debido a fuerzas coulombianas entre iones y núcleos; la probabilidad de que ocurra esta dispersión recibe el nombre de sección eficaz de dispersión (σ). En RBS sólo se analizan los iones dispersados con cierto ángulo θ (ver Fig. 4) y se miden en un ángulo sólido, $\Delta\Omega$, determinado por la capacidad del detector, por ello se utiliza una sección eficaz de dispersión diferencial, $d\sigma/d\Omega$, también llamada sección eficaz de Rutherford, y se calcula a partir de la siguiente expresión [54]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \times \frac{4 \left[\sqrt{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)} + m_2 \cos \theta \right]^2}{m_2 \sin^4 \theta \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde Z_1 y Z_2 son los números atómicos del ion incidente y del átomo de la muestra respectivamente, E es la energía incidente, θ el ángulo de dispersión ilustrado en la Fig. 4, m_1 y m_2 las masas del ion y el átomo dispersante, respectivamente. A partir de la información de los iones retrodispersados es posible determinar las masas atómicas de los elementos presentes en la muestra, así como los perfiles de concentración. La energía de los iones retrodispersados depende de la masa del átomo con el que han colisionado, es decir, que a cada ion retrodispersado por los distintos elementos presentes en la muestra, le corresponde un pico en energía diferente. La concentración de cada elemento presente en la muestra se determina a partir de la intensidad de dicho pico, además, el ancho del pico da información de la profundidad a la que dicho elemento está presente en la muestra.

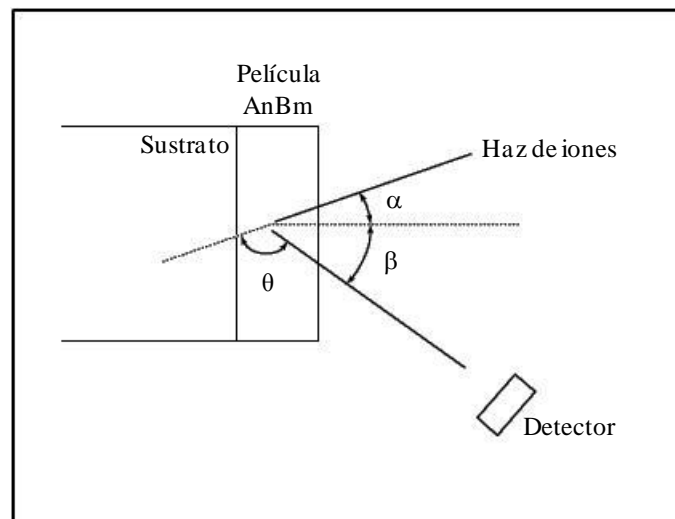


Fig. 4 Esquema de los ángulos involucrados en la técnica RBS: α , β y θ .

La pérdida de energía total de un ion dispersado, a un ángulo dado, depende de dos procesos: la pérdida de energía al pasar a través de la muestra antes y después de la colisión, y la pérdida de energía como resultado de la propia colisión. La energía consumida en el trayecto se debe a la excitación de los electrones en el material, esto significa que las partículas retrodispersadas por un elemento en el interior de la muestra tienen notablemente menor energía que las partículas retrodispersadas por el mismo elemento en la superficie.

Por otro lado, la pérdida debida a la propia colisión depende de la relación de masas entre los átomos del blanco y los iones incidentes m_2/m_1 . La razón entre la energía del ion dispersado ($E_{dispersada}$) y la energía con la que incide ($E_{incidente}$) se conoce como factor cinemático K . Esta razón depende del ángulo de dispersión y de m_2/m_1 . El factor cinemático se puede obtener de la siguiente expresión:

$$K = \frac{E_{dispersada}}{E_{incidente}} = \left[\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sen^2 \theta)^{1/2} + m_1 \cos \theta}{m_2 + m_1} \right]^2 \quad (\text{Ec. 9})$$

En la expresión se observa que K aumenta si el cociente de masas m_2/m_1 se incrementa, esto permite determinar la masa del átomo que provocó la dispersión a partir de la energía del ion dispersado. Sin embargo, cuando se trata de muestras con elementos pesados, la diferencia entre los factores cinemáticos para los elementos en la muestra es pequeña, esto origina la poca resolución de masa para átomos pesados. Por otro lado, la sección eficaz de dispersión es proporcional a Z_2^2 (ver (Ec. 8)) lo que indica una mayor sensibilidad a elementos pesados. Así, mientras que la técnica tiene mayor sensibilidad a elementos pesados, con capacidad de detectar concentraciones de trazas, la resolución entre masas atómicas es menor. Por el contrario, cuando se trata de átomos ligeros esta técnica puede resolver entre masas de 1uma de diferencia.

El número de eventos de retrodispersión, Y_i , provocados por determinado elemento i en una muestra, depende de la concentración de dicho elemento y del tamaño efectivo del núcleo de sus átomos. Y_i se puede determinar con buena exactitud dependiendo del detector, y a partir de éste es posible determinar la densidad atómica por unidad de longitud (g/cm^2 ó átomos/cm^2) del elemento i , esta propiedad será nombrada en lo siguiente como densidad de área, n_i , y se obtiene con la siguiente expresión:

$$n_i = N_i t = \frac{Y_i \cos \alpha}{(d\sigma/d\Omega)_i \Delta\Omega Q} \quad (\text{Ec. 10})$$

donde t es el grosor de la película, α el ángulo de incidencia, $\Delta\Omega$ el ángulo sólido de aceptación del detector y Q el número de iones incidentes. Para evitar la dificultad de conocer exactamente la energía de los iones, el ángulo θ de dispersión, el ángulo sólido del detector, y el número de iones incidentes, generalmente, se prefiere utilizar una muestra de referencia con densidad de área conocida, $N_{ref} t$, medida bajo las mismas condiciones. En este caso la expresión que se utiliza para estimar n_i es la siguiente:

$$n_i = N_i t = \frac{Y_i(d\sigma/d\Omega)_{ref}}{Y_{ref}(d\sigma/d\Omega)_i} N_{ref} t \quad (\text{Ec. 11})$$

donde Y_{ref} es el número de iones retrodispersados y $(d\sigma/d\Omega)_{ref}$ es la sección eficaz de Rutherford de la muestra de referencia. Para obtener más detalle sobre esta técnica se recomienda la referencia [54]. Las medidas de RBS en este trabajo se realizaron en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de España en Sevilla. Se utilizaron partículas α (He^{2+}) con energía de 2 y 3 MeV, se fijó un ángulo de detección de 160° y la inclinación del sustrato a 10° . Para realizar la calibración de energía por canal de detección del sistema, se utilizó una película delgada de BiSCaCuO, y para la calibración de masa se utilizó una película delgada de bismuto de densidad atómica conocida. La simulación de los espectros de RBS se realizó con el software SIMNRA desarrollado por Matej Mayer, dicho software involucra toda la física y expresiones anteriormente descritas, para mayor información consultar la referencia [55].

4.4. Caracterización Óptica

En esta caracterización se incluye la determinación de propiedades como: índice de refracción (n), coeficiente de extinción (k) y la brecha de energía prohibida (E_g). El estudio se realizó mediante las técnicas de: REELS, elipsometría y reflectancia especular; con ellas también se determinó el grosor de las películas delgadas. A continuación se describen dichas técnicas y las condiciones en las que se realizó cada tipo de experimento.

4.4.1) Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica por Reflexión (REELS)

En la espectroscopía de pérdida de energía electrónica por reflexión, la muestra se expone a un haz de electrones de una baja energía cinética conocida, como resultado de esta interacción algunos electrones experimentan dispersión elástica y el resto sufre dispersión inelástica. La dispersión elástica se refiere a que los electrones no pierden energía al chocar con la muestra y que la abandonan con la misma energía cinética que incidieron. Por otro lado, la dispersión inelástica involucra la pérdida de energía cinética debido a interacciones aleatorias con la muestra dentro de la región cercana a la superficie, tales interacciones pueden ser: excitaciones

fonónicas, transiciones inter e intrabanda, ionización de niveles internos y excitaciones de plasmón [56].

La técnica REELS se ha utilizado para obtener información de las propiedades electrónicas de sólidos como: camino libre medio elástico e inelástico y sección eficaz de dispersión elástica e inelástica; y especialmente para determinar las propiedades ópticas de películas delgadas. Es una técnica muy útil en estudios de superficies y películas debido a su elevada sensibilidad superficial (sólo unas decenas de Å de profundidad para energía primaria del orden de 2000 eV) y a la facilidad de preparación de la muestra para su análisis.

En el presente trabajo las medidas de REELS se utilizaron para determinar la función dieléctrica de las películas delgadas de ZrO₂ en el intervalo de energía de 1.5 a 100 eV, a partir de ésta se obtuvieron las propiedades ópticas de las películas. La brecha de energía prohibida (E_g) de las películas de ZrO₂ se estimó directamente de los espectros de REELS. Los experimentos se realizaron en el sistema Riber descrito en la sección 4.2, utilizando un cañón de electrones a tres energías primarias diferentes: 500, 1000 y 2000 eV. La ventana de energía perdida se fijó de 0 a 100 eV a partir del pico elástico, con paso de 0.2 eV, resolución nominal de 0.8 eV y 10 ciclos.

Para el análisis de los espectros de REELS se utilizó el método desarrollado por Yubero y Tougaard [57], éste consiste en la comparación de las secciones eficaces de dispersiones inelásticas obtenidas mediante cálculos teóricos, y las obtenidas a partir de los experimentos de REELS, utilizando diversas energías primarias. La sección eficaz de dispersión inelástica efectiva, K_{eff} , se define como la probabilidad de que un electrón pierda una energía ΔE ($E_0 \gg \Delta E$) por unidad de energía perdida por unidad de camino recorrido. Entonces, la sección eficaz que se obtiene del promedio de todos los posibles caminos recorridos o profundidades es lo que se conoce como sección eficaz diferencial, K_{sc} , y se calcula teóricamente a partir de la siguiente expresión [57]:

$$K_{sc}(E_0, \Delta E) = \frac{\int_0^{\infty} \frac{x}{\lambda_{eff}(E_0, x)} \exp\left[-\frac{x}{\lambda_{eff}(E_0, x)}\right] k_{eff}(E_0, \Delta E, x) dx}{\int_0^{\infty} \frac{x}{\lambda_{eff}(E_0, x)} \exp\left[-\frac{x}{\lambda_{eff}(E_0, x)}\right] dx} \quad (\text{Ec. 12})$$

donde K_{eff} y λ_{eff} son la sección eficaz de dispersión inelástica efectiva y el camino libre medio inelástico efectivo, respectivamente, los cuales se obtienen a partir de las ecuaciones siguientes [57]:

$$K_{eff}(E_0, \Delta E, x) = \frac{-2e^2}{\hbar^2 v^2 \pi} \operatorname{Re} \left\{ i \int dk_{\perp} \left\{ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right\} \frac{k_{\perp}}{k_{\perp}^2 + y^2} \right\} + \frac{-e^2}{\hbar \Delta E v \pi a} \operatorname{Re} \left\{ i \int dk_{\perp} \frac{k_{\perp}}{(k_{\perp}^2 + y^2)^2} \left[8 y k_{\perp} \operatorname{Cos}(ya) e^{-ka} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon(1+\varepsilon)} \right. \right. \\ \left. \left. + (k_{\perp}^2 - y^2) \left\{ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right\} \operatorname{Sin}(2ya) - 2 y k_{\perp} e^{-2k_{\perp} a} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon(1+\varepsilon)} - 2 y k_{\perp} \left\{ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right\} \left(1 + 2 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1} \operatorname{Cos}^2(ya) \right) \right] \right\} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\lambda_{eff}(E_0, x)^{-1} = \int_0^{E_{\max}} K_{eff}(E_0, \Delta E, x) d\Delta E + [\lambda_c(E_0)]^{-1} \quad (\text{Ec. 14})$$

Por otro lado, la sección eficaz de dispersión inelástica se obtiene experimentalmente a partir de los espectros de REELS, mediante la ecuación deducida por Tougaard y Chorkendorff [58], con la cual se elimina la contribución de dispersiones múltiples y el pico elástico.

$$\frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E_i) = \frac{j_i(E_i) - \sum_{m=1}^{i-1} \frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E_{i-m}) j_i(E_m) \Delta E}{j_i(E_0) \Delta E} \quad (\text{Ec. 15})$$

Los principales valores de inicio en el cálculo de la sección eficaz teórica, como se observa en las ecuaciones (Ec. 12) y (Ec. 13), son la energía cinética de los electrones primarios, E_0 , y la función dieléctrica del material, $\varepsilon(\omega)$, expresada en la forma de función de pérdida de energía, ELF ($\operatorname{Im} \{-1/\varepsilon(\omega)\}$). Esta ELF se propone como una expansión parametrizada de osciladores tipo Drude-Lindhard y se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(k, \Delta E)} \right\} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i \gamma_i \Delta E}{(\Delta E_{0ik}^2 - \Delta E^2)^2 + \gamma_i^2 \Delta E^2} \times \theta(\Delta E - E_g) \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\Delta E_{0ik} = \Delta E_{0i} + \alpha_i \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$\operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(k, \Delta E)} \right\} = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{A_i (\Delta E_{0ik}^2 - \Delta E^2)}{(\Delta E_{0ik}^2 - \Delta E^2)^2 + \gamma_i^2 \Delta E^2} \quad (\text{Ec. 18})$$

donde los parámetros ΔE_{0i} , A_i y γ_i son respectivamente, la posición en energía cinética del oscilador, la fuerza del oscilador y el ancho del i -ésimo oscilador; $\theta(\Delta E - E_g)$ simula la brecha de energía prohibida en semiconductores y aislantes. La (Ec. 17) muestra la dependencia de ΔE_{0i}

con respecto al momento k , el valor de α_i está relacionado con la masa efectiva de los electrones y toma el valor de 1 en el caso de materiales conductores, y cercano a cero para aislantes.

Los valores de los parámetros que describen la ELF se modifican en un proceso iterativo hasta obtener una buena similitud entre las K_{sc} del experimento y la calculada. Cuando la comparación entre secciones eficaces teórica y experimental es aceptable, la ELF utilizada en el cálculo es la adecuada para el material. A partir de ésta y de la parte real de la función (ver (Ec. 18)) se obtiene la función dieléctrica mediante la expresión siguiente:

donde
$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (\text{Ec. 19})$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\text{Re}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}}{\left(\text{Re}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}\right)^2 + \left(\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}\right)^2} \quad \varepsilon_2 = \frac{\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}}{\left(\text{Re}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}\right)^2 + \left(\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\}\right)^2} \quad (\text{Ec. 20})$$

El índice de refracción, n , y coeficiente de extinción, κ , se calculan a partir de la función dieléctrica con las ecuaciones (Ec. 20)(Ec. 21) y (Ec. 22) respectivamente, donde ε_1 es la parte real de la función dieléctrica y ε_2 la parte imaginaria. Para mayor información sobre el método descrito, consultar las referencias [57] y [58].

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right)} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)} \quad (\text{Ec. 22})$$

4.4.2) Reflectancia Especular

Un rayo de luz, al incidir sobre una interfase entre materiales con distinto índice de refracción, se divide en dos componentes: rayo reflejado y rayo transmitido. El total de luz reflejada por una película transparente depende de dos contribuciones, la reflexión que ocurre sobre la superficie de la película y la contribución promovida por la reflexión que ocurre en el fondo de ella, misma que se produce cuando la componente transmitida es reflejada por la siguiente interfase [59]. Dicho proceso se ilustra claramente en la Fig. 5, donde se observa que los dos rayos reflejados

recorren trayectorias diferentes, ambos rayos pueden interferir de manera constructiva o destructiva dependiendo de la longitud de onda, grosor de la película, el ángulo de la luz incidente y la longitud de coherencia de la fuente.

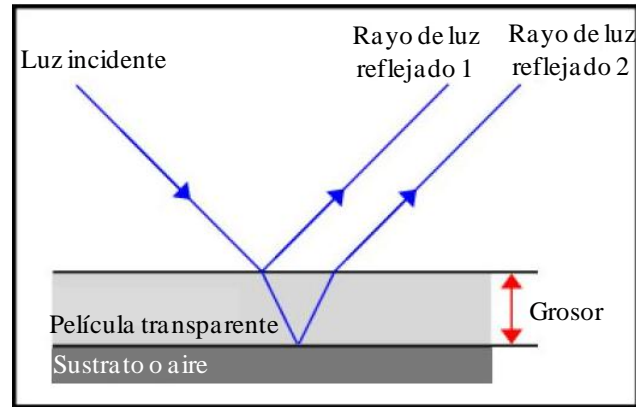


Fig. 5 Diagrama de las diferentes trayectorias de la luz dentro de una película.

Como resultado de esta interferencia se genera un patrón o espectro como el que se observa en la Fig. 6. Este patrón de interferencia se utiliza como base para la técnica espectroscopía de reflectancia especular, la cual permite determinar el grosor de la película a partir del número de ciclos formados con las crestas y valles del espectro, si se conoce el índice de refracción de la película y el ángulo de incidencia del haz; o bien, se puede determinar el índice de refracción si se tiene el grosor de la película [60]. La relación entre estas variables se muestra en la siguiente expresión:

$$d = \frac{m}{2D_n \sqrt{(n^2 - \text{sen}^2 \theta)}} \quad (\text{Ec. 23})$$

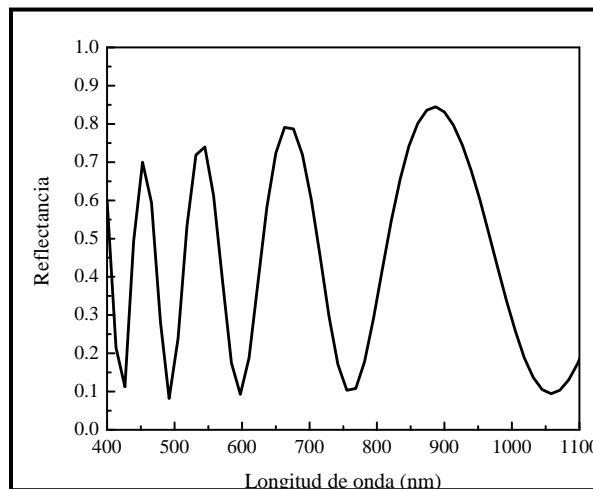


Fig. 6. Espectro típico de reflectancia absoluta producto de la interferencia entre los dos rayos reflejados por una película transparente.

donde d es el grosor de la película, m el número de ciclos en la región estudiada, n el índice de refracción, θ el ángulo de incidencia y D_n la región del espectro que se estudia (ν_1 - ν_2 donde $\nu=1/\lambda$) dada en cm^{-1} . Para facilitar los cálculos del grosor, generalmente el índice de refracción se considera constante en la región del visible (~ 400 - 700 nm) en el caso de películas transparentes. En el presente trabajo, el análisis de los espectros de reflectancia se realizó mediante una rutina computacional desarrollada por F. Yubero para este trabajo, que se basa en la comparación de espectros de reflectancia obtenidos mediante cálculos y el espectro obtenido experimentalmente. La rutina es un proceso iterativo que se busca minimizar la diferencia entre los valores de reflectancia calculados y el espectro experimental. En esta rutina se incluyen cálculos basados en los coeficientes de reflexión de Fresnel (los cuales relacionan la amplitud de la onda reflejada con la amplitud de la onda incidente [61]) aplicados a interfaces múltiples [62] y, expresiones que toman en cuenta la dependencia del coeficiente de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), con respecto a la longitud de onda (λ), como se observa en las ecuaciones (Ec. 24) y (Ec. 25).

$$n = \sqrt{1 + \frac{(n_0^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}} \quad (\text{Ec. 24})$$

En esta ecuación n_0 es el valor que toma n para valores grandes de longitud de onda, y λ_0 es un parámetro que corrige el índice de refracción a longitudes de onda pequeñas. La dependencia en λ de la parte compleja del índice de refracción, es decir del coeficiente de extinción k , se muestra en la siguiente expresión donde las constantes k_{0d} y k_{1d} se refieren respectivamente a la pérdida de intensidad de reflexión en forma constante y a la pérdida de intensidad a pequeñas longitudes de onda, xd es el coeficiente de dispersión de la luz.

$$k = k_{0d} + \frac{(k_{1d})^{xd}}{\lambda} \quad (\text{Ec. 25})$$

Los análisis de reflectancia se llevaron a cabo en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSE) mediante un espectrofotómetro de transformada de Fourier, Bruker IFS-66 unido a un microscopio óptico. Se utilizó un objetivo 4x con apertura numérica de 0.1, el área iluminada en la muestra fue de 1 mm^2 y la luz reflejada se recogió en incidencia especular. Se estableció una ventana de barrido de 400 a 1200 nm con resolución de 0.2 nm, el espectro final se obtuvo promediando 256 barridos. La línea base de los espectros de las películas se ajustó sustrayendo el espectro de reflectancia correspondiente a la superficie pulida de una oblea de silicio (111). En

la Fig. 7 se muestra un esquema del equipo utilizado para realizar las medidas de reflectancia. Para mayor detalle sobre la técnica y los cálculos revisar las referencias [59-61].

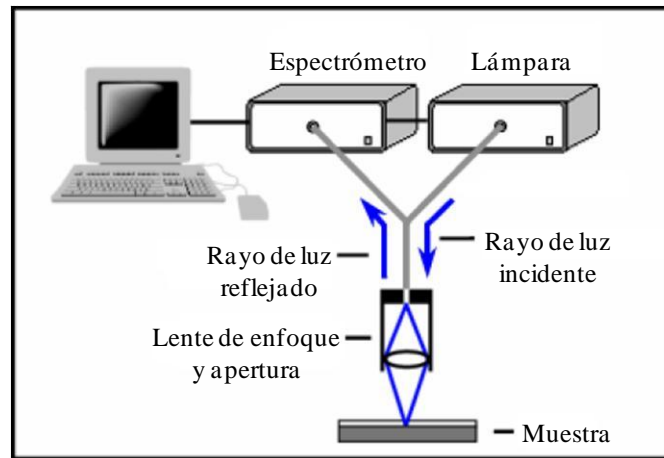


Fig. 7. Esquema del sistema utilizado en las medidas de reflectancia.

4.4.3) *Elipsometría*

Esta técnica involucra la interacción de luz con la materia. Se basa en que la intensidad y la polarización de un haz de luz se modifican cuando éste es reflejado por una superficie, y el grado del cambio lo determinan las propiedades ópticas del material sobre el cual se produjo la reflexión y el ángulo de incidencia. Por ésto, la elipsometría se usa principalmente para determinar el grosor de las películas y sus propiedades ópticas, también se aplica en menor medida en la caracterización de la composición, cristalinidad, rugosidad y concentración de dopantes, a partir de modelos que permitan hacer dichas predicciones.

Una onda electromagnética, como es la luz, se compone de un vector de campo eléctrico y un vector de campo magnético, los cuales son mutuamente perpendiculares y a la vez son perpendiculares a la dirección de propagación de la onda. Por simplicidad, esta onda electromagnética se puede representar solamente por uno de sus vectores, en elipsometría se representa mediante el vector de campo eléctrico. Cuando un haz de luz tiene componentes de campo eléctrico orientadas en todas las direcciones posibles perpendiculares a la dirección de propagación, se dice que el haz es no polarizado. Por el contrario, si todas las componentes del campo eléctrico están orientadas en la misma dirección, se dice que el haz está polarizado

linealmente (ver Fig. 8). Del mismo modo, si dos haces de luz polarizados linealmente que se propagan en la misma dirección con la misma frecuencia, y se combinan en fase, es decir, que los máximos y mínimos coinciden como se muestra en la (Fig. 8), el haz resultante también tendrá polarización lineal [61].

Por otro lado, cuando dos haces polarizados linealmente que se propagan en la misma dirección, se combinan fuera de fase, se obtiene como resultante un haz polarizado elípticamente. Un caso especial de la polarización elíptica es la polarización circular, que se origina cuando ambos haces polarizados vertical y horizontalmente tienen la misma amplitud y se combinan con una diferencia de fase de 90° [61]. Los tres tipos de polarización se muestran en la Fig. 9.

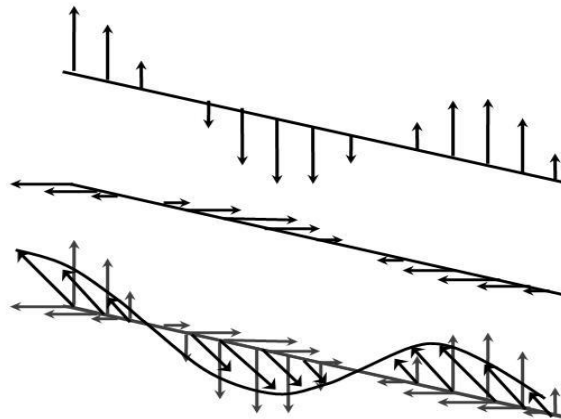


Fig. 8. Cuando dos haces polarizados linealmente se combinan en fase, el haz resultante también tiene polarización lineal.

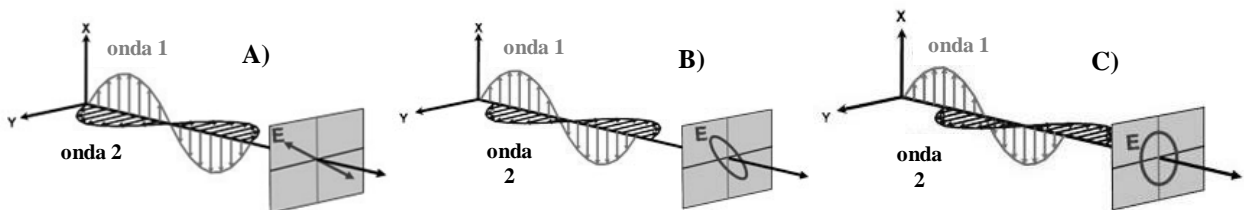


Fig. 9. Tipos de polarización de la luz. A) Lineal, cuando los haces se combinan en fase. B) Elíptica, cuando se combinan fuera de fase. C) Circular, con diferencia de fase de 90° y ambas amplitudes iguales.

Existen diversos métodos para obtener luz polarizada elípticamente, sin embargo, el fenómeno básico para la técnica de elipsometría, consiste en que un haz de luz polarizada linealmente, al ser reflejado por una superficie, sufre un cambio en la fase de sus dos componentes que son: la onda con polarización paralela al plano de incidencia (E_p) y la onda con polarización

perpendicular al plano de incidencia (E_s). Dicho cambio no es necesariamente el mismo en ambas componentes, lo cual genera la polarización elíptica en el haz resultante de la reflexión. El grado de “elipticidad” inducida depende de varios factores como son: el grosor de cada una de las capas que forman la película, sus propiedades ópticas y también las del sustrato [61]. En la Fig. 10 se ilustra la configuración típica de un elipsómetro, se indican también las dos componentes del haz incidente E_{ip} y E_{is} , y las dos componentes del haz reflejado E_{rp} y E_{rs} , así como también el plano de incidencia, el cual incluye la normal a la superficie.

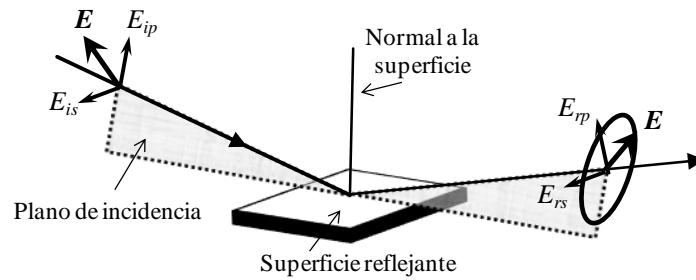


Fig. 10. Configuración típica de un elipsómetro: luz polarizada linealmente es reflejada por la superficie de la muestra, el cambio de polarización se mide para determinar las propiedades del material.

La diferencia entre la fase de la componente con polarización paralela (δ_{rp}) y la fase de la componente con polarización perpendicular (δ_{rs}), del haz reflejado, se conoce como delta (Δ), y puede tomar valores desde cero hasta 360° .

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (\text{Ec. 26})$$

Al igual que la fase, la amplitud de ambas componentes E_p y E_s puede ser modificada en la reflexión. La razón entre la amplitud de la onda reflejada y la amplitud de la onda incidente de ambas componentes, se denotan como $|r_p|$ y $|r_s|$, las cuales se derivan de los coeficientes de reflexión total de Fresnel para interfaces múltiples. A partir de estas cantidades se define Ψ , que es el ángulo cuya tangente es el cociente entre las magnitudes de los coeficientes de reflexión total del Fresnel. Este ángulo puede tomar valores entre cero y 90° .

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (\text{Ec. 27})$$

Los dos parámetros antes mencionados, Δ y Ψ , se combinan con ρ , la cual se define como el cociente complejo entre los coeficientes de reflexión total, para establecer la ecuación fundamental de elipsometría que se muestra en la (Ec. 29) [61].

$$\rho \equiv \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{Ec. 28})$$

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s} \equiv \left(\frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) / \left(\frac{E_{rs}}{E_{is}} \right) \quad (\text{Ec. 29})$$

En esta expresión, Δ y Ψ son las cantidades medidas por el elipsómetro y su significado gráfico se muestra en la Fig. 11. La información de la muestra, como el índice de refracción y el grosor, está contenida en los coeficientes de reflexión r_p y r_s .

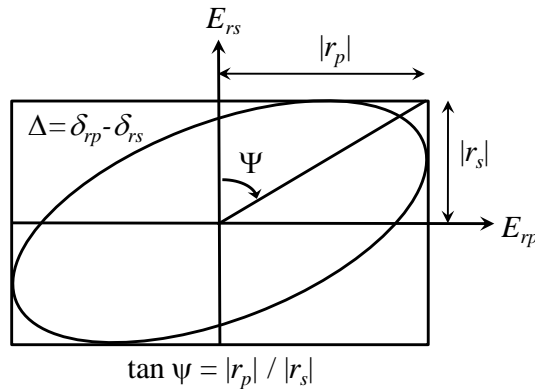


Fig. 11. Representación de la polarización elíptica mediante Ψ y Δ , según el sistema coordenado de E_{rp} y E_{rs} .

Para el análisis de los espectros de elipsometría es necesario construir un modelo que describa la composición de la muestra, es decir, tomar en cuenta el número y tipo de capas que la componen, así como también el sustrato utilizado. Con base en este modelo se calcula la respuesta predicha por las ecuaciones de Fresnel y las relaciones antes mencionadas. Si se desconocen los datos de la muestra, como índice de refracción y grosor de cada capa, es necesario hacer una primera estimación para realizar el cálculo preliminar. Los cálculos se comparan con los experimentos buscando un buen ajuste entre ellos, si se observa una gran diferencia, se hace un nuevo cálculo modificando los valores del grosor y/o constantes ópticas de la muestra; este proceso se repite hasta lograr una buena concordancia entre cálculos y experimento. Para más detalle de la técnica consultar la referencia [61 y 63].

En este trabajo las medidas de elipsometría se realizaron en un elipsómetro espectroscópico (Woollam M44) en una región espectral de 1.5 a 4.5 eV, con un ángulo de incidencia de 70°. Para el ajuste de los espectros se utilizó el software WVASE 32 creado por la misma compañía del equipo. Los modelos de composición de las películas se muestran en la sección de resultados.

4.5. Caracterización Estructural

Para conocer la estructura cristalina de las películas se utilizó la técnica de difracción de rayos X, este análisis sólo se realizó en las películas más gruesas, es decir, las de 40 000 pulsos de depósito. A continuación se describe brevemente el principio básico de la técnica y las condiciones de los experimentos.

4.5.1) Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica se basa en que un haz de rayos X al incidir en un material cristalino, se dispersa en todas direcciones como producto de la interacción con los átomos que constituyen dicho cristal. En algunas direcciones específicas, los haces dispersados están completamente en fase, y la interferencia constructiva que proviene del reforzamiento de estos haces en fase, da origen a los rayos difractados. Estos rayos difractados generan el patrón de difracción, el cual es exclusivo para cada estructura cristalina.

En la Fig. 12 se analiza la relación entre los haces **1** y **2**, los cuales inciden en diferentes planos atómicos. Los haces se dispersan en todas direcciones, pero particularmente en una dirección se produce la interferencia constructiva de ellos. Si se consideran los haces **1'** y **2'** dispersados en ángulo θ , se observa que la diferencia del camino recorrido por los haces **1A1'** y **2B2'** es:

$$CB + BD = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 30})$$

Los haces dispersados **1'** y **2'** están en fase sólo si la diferencia del camino que recorren es igual a un múltiplo entero, n , de la longitud de onda (λ) de los haces. A esta condición para la difracción se le conoce como ley de difracción de Bragg y se expresa de la manera siguiente:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 31})$$

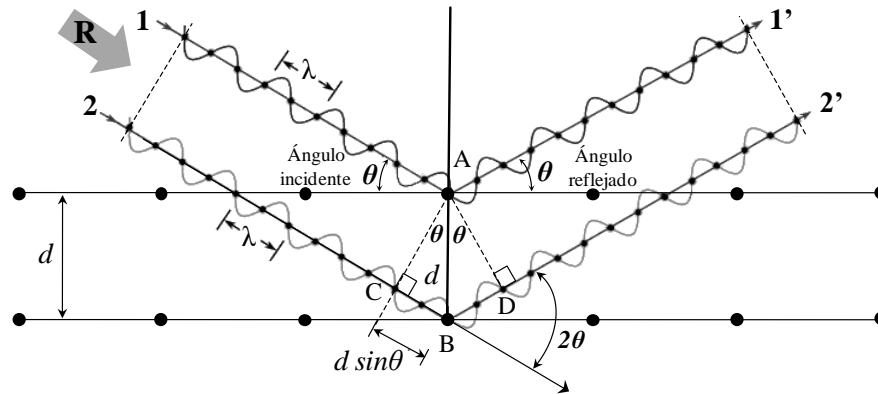


Fig. 12. Haces paralelos reflejados por planos atómicos distintos, ambos haces están en fase pues cumplen con la ley de difracción de Bragg.

Para determinar las direcciones en las que los diferentes planos de un cristal pueden difractar un haz monocromático, se utiliza la ley de Bragg combinada con la ecuación de espaciamento entre planos, específica para cada sistema cristalino. Existen diferentes modos para obtener el patrón de difracción de un material, entre ellos se encuentra el método de Bragg-Brentano. En este método se mantiene una λ fija y el ángulo θ se hace variar. Entre todos los pequeños cristales orientados de manera completamente aleatoria en una muestra, algunos tendrán planos que formen el ángulo correcto con el haz incidente para satisfacer la ley de Bragg. Ésto es equivalente a tener un sólo cristal y rotarlo en todos los ejes posibles para detectar todos sus planos cristalinos. Los principales usos del método Bragg-Brentano son para determinar parámetros de red con mucha precisión y para identificar las fases cristalinas, puras o mezclas de ellas. Para mayor información sobre el método de polvos y la técnica de difracción de rayos X ver las referencias [64,65].

En este trabajo los experimentos de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Philips X'Pert con radiación $K\alpha$ (emisión con $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, correspondiente a una energía de 8048 eV) de un ánodo Cu, se utilizó un voltaje de 45 KV y corriente de 40 mA, la ventana de barrido de 2θ se fijó de 20 a 85° con 0.02° de paso.

4.6. Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica incluye el análisis de la rugosidad de las películas delgadas de ZrO_2 mediante microscopía de fuerza atómica y micrografías de SEM de la superficie y sección transversal de las mismas. En seguida se describen las técnicas utilizadas y las condiciones de los análisis.

4.6.1) *Microscopía de Fuerza Atómica*

El microscopio de fuerza atómica, conocido como AFM por sus siglas en inglés, Atomic Force Microscope, forma parte del grupo de microscopios de sonda de barrido (SPM). Estos microscopios miden una propiedad local, como puede ser altura o magnetismo, mediante una sonda o punta muy cercana a la superficie de la muestra.

La microscopía de fuerza atómica es una técnica de imagen tridimensional de alta resolución. Se basa en las fuerzas de interacción entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra. La forma de operación es la siguiente: una punta montada en un *cantiléver* se acerca lo necesario a la superficie de la muestra para establecer la relación inicial de fuerza interatómica deseada en la medición, este parámetro inicial también es conocido como punto de referencia o “set point”. Una vez establecido el valor del punto de referencia, la muestra se desliza lateralmente con respecto a la punta, mientras que la posición vertical del *cantiléver* es monitoreada por un sensor. La variación de altura en la muestra provoca la deflexión del *cantiléver* hacia arriba o hacia abajo, ésto ocasiona cambios en la posición de salida del sensor porque se desvía del punto de referencia, lo cual genera una señal de error. Esta señal de error es utilizada por el circuito o lazo de retroalimentación para mantener una deflexión constante del *cantiléver*.

Durante la operación de esta técnica intervienen varios elementos para lograr el funcionamiento correcto del microscopio, los más representativos se esquematizan en la Fig. 13. En esta figura se incluye el *cantiléver*, una pequeña viga soportada por un extremo y por el otro sujeta una punta micrométrica, su cara superior funciona como reflector del láser que monitorea su deflexión mientras la punta barre la superficie de la muestra. También se observa el *sensor de la deflexión* el cual varía de acuerdo al modo de detección, el más utilizado es el método óptico, que consiste

en hacer incidir un rayo láser sobre la superficie del *cantiléver*, el haz reflejado es dirigido hacia un fotodiodo integrado por dos secciones A y B. La amplitud de las señales provenientes de ambas secciones del fotodiodo, cambia en respuesta a la ubicación del láser, la diferencia entre ambas señales (A-B) es muy sensible a la deflexión del *cantiléver*, por ello es posible detectar cambios en la deflexión menores a 0.1 nm [66]. Un elemento imprescindible es el *escáner piezoeléctrico*, que generalmente tiene la forma de un tubo cilíndrico cuyo exterior está recubierto por cuatro electrodos y otro más que recubre su interior, a través de estos electrodos se aplica el campo eléctrico necesario para provocar el movimiento del tubo piezoeléctrico durante el barrido. Otro elemento importante en la operación del AFM es el *lazo de retroalimentación* o “feedback” cuya función es mantener una deflexión constante del *cantiléver* mientras la punta recorre la superficie de la muestra.

El AFM tiene dos modos básicos de operación los cuales se ilustran en la Fig. 14, uno es el modo de deflexión o contacto y el otro es el modo de vibración o “tapping”. En el modo de contacto la punta se mantiene muy cerca a la superficie durante el barrido, ejerciendo una fuerza de repulsión del orden de 10^{-9} N, la deflexión del cantiléver se mide de forma directa como se describió anteriormente, procurando mantener siempre la misma distancia entre la punta y la superficie de la muestra.

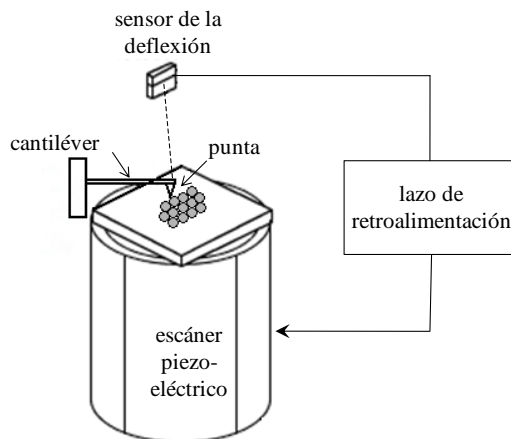


Fig. 13. Esquema de un equipo de AFM, las partes principales son: *cantiléver* y punta, sensor de la deflexión, escáner piezoeléctrico y el lazo de retroalimentación.

En el modo tapping la punta se hace oscilar a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia, entre 50 y 500 KHz, mediante un piezoeléctrico, el cual permite grandes amplitudes de oscilación vertical, mayores a 20 nm cuando la punta está alejada de la superficie. Cuando la

punta entra en contacto con la superficie hay una reducción en la amplitud de la oscilación debido a la pérdida de energía que produce la cercanía con la superficie. La reducción de la amplitud o el cambio de fase en la oscilación de la punta, se utilizan para identificar y medir la topografía de la superficie de la siguiente forma: cuando la punta pasa sobre una protuberancia de la superficie, el espacio restante para la oscilación del *cantiléver* es menor, ésto provoca una disminución en la amplitud. Por el contrario, si la punta pasa sobre una cuenca el *cantiléver* tiene un espacio mayor para oscilar y por lo tanto la amplitud aumenta [66, 67].

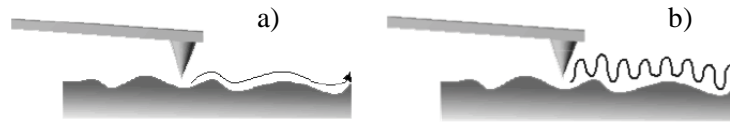


Fig. 14. Modos de operación del AFM: a) modo de contacto, b) modo "tapping".

Para ver más detalles sobre esta técnica consultar las referencias [66 y 67]. En este trabajo las imágenes de la morfología de las superficies de las películas delgadas de ZrO_2 se obtuvieron con un equipo AFM Nanotec Cervantes utilizando el modo tapping con puntas de silicio cristalino de la empresa Nanosensors. Los barridos se realizaron en ventanas de 500nm, 1 μ m y 5 μ m. Para la adquisición y análisis de las imágenes de AFM se utilizó el software WSxM v4.0 Develop 12.0 desarrollado por I. Horcas et al. [68].

4.6.2) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido también llamado SEM, permite observar la topografía de una muestra con una resolución y rango de amplificación superiores al microscopio óptico. Los microscopios ópticos utilizan luz (fotones) como fuente de radiación para obtener imágenes de un espécimen, y el SEM utiliza un haz de electrones. Los electrones tienen longitud de onda más corta que los fotones, por ello pueden resolver detalles más pequeños, así es posible obtener imágenes de mejor resolución. A diferencia del microscopio óptico, el SEM no produce una imagen real de la muestra, sino que hace una reconstrucción punto por punto de la imagen, a partir de la señal emitida por la muestra irradiada con un haz de electrones de alta energía [69].

La forma de operación del SEM se describe a continuación con ayuda de la Fig. 15. Dentro de la columna del microscopio, el cañón de electrones produce un haz el cual es acelerado hacia el

ánodo con un potencial entre 2 y 40 eV. Las lentes condensadoras y las lentes objetivas se encargan de condensar y enfocar dicho haz en un punto (de 2 a 10 nm) sobre la superficie de la muestra. El barrido del haz de electrones sobre la muestra se logra mediante las bobinas de barrido, estas bobinas reciben un voltaje variable del generador de barrido, con el cual crean un campo magnético que permite la deflexión del haz de electrones sobre el área de análisis. Simultáneamente, el generador de barrido aplica el mismo voltaje a un grupo de bobinas deflectoras ubicadas en el cuello del tubo de rayos catódicos (CRT por sus siglas en inglés, es el elemento donde se forma la imagen del objeto analizado), el campo magnético generado deflecta un haz de luz sobre la superficie del CRT, de tal forma que el patrón de deflexión del haz de electrones sobre la muestra, es el mismo que el patrón de deflexión del haz de luz sobre el CRT [70].

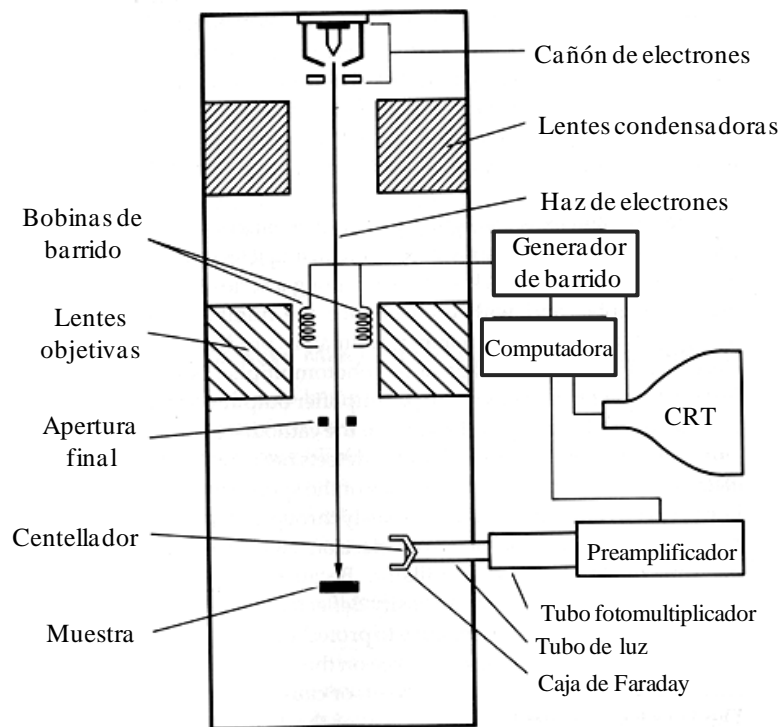


Fig. 15. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Como se observa en la Fig. 16, cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen distintas interacciones que dan lugar a una serie de señales como pueden ser: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos, entre otros.

La señal utilizada por el SEM son los electrones secundarios, que son los que escapan de la superficie de la muestra con una energía menor a 50 eV [69].

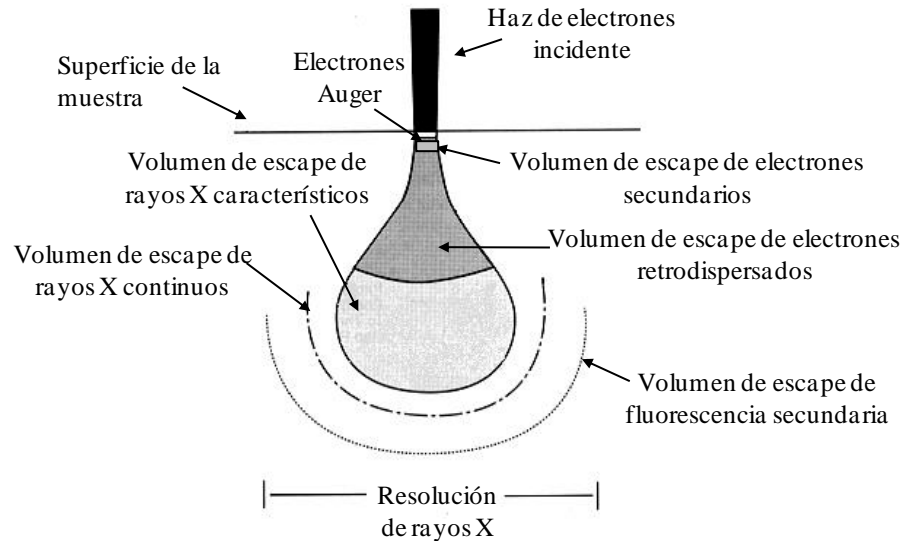


Fig. 16. Profundidad de escape relativa de diferentes tipos de señales provenientes de una muestra.

En el SEM, los electrones secundarios son recolectados por un detector, formado por una caja de Faraday y un centellador, que convierte los electrones a un pulso de fotones. Estos fotones son transmitidos a través del tubo de luz hacia el tubo fotomultiplicador. Al entrar al fotomultiplicador, los fotones golpean un electrodo para generar nuevamente electrones, en este tubo los electrones se multiplican sucesivamente hasta obtener una ganancia de electrones del orden de 10^6 . El voltaje de salida del fotomultiplicador es posteriormente amplificado por el preamplificador y dirigido a las rejillas del CRT. La magnitud de este voltaje es el responsable de la brillantez de los pixeles en el tubo de rayos catódicos. Ésto quiere decir que el nivel de gris en los pixeles depende del número de electrones secundarios detectados. Como se observa en la Fig. 17, si el haz incide sobre un relieve de la superficie, los electrones secundarios que escapan son muchos y por tanto también son muchos los electrones detectados, ésto provoca que el pixel correspondiente a esa posición sea muy brillante. Por el contrario, si el haz incide sobre una depresión son pocos los electrones secundarios que escapan y se detectan, pues el camino que necesitan recorrer es muy largo, de modo que el pixel correspondiente a esta posición es más oscuro [69,70].

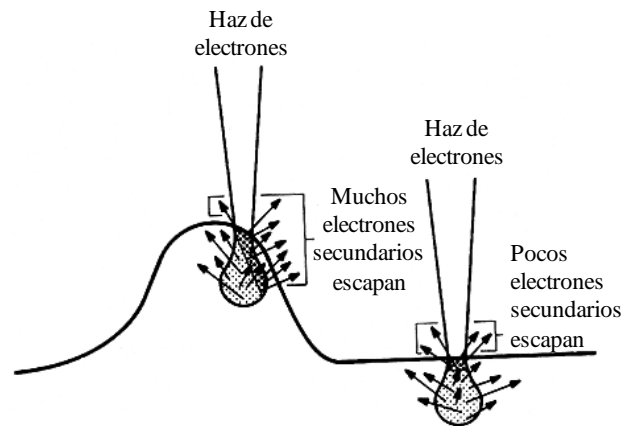


Fig. 17. Efecto de los bordes de la superficie en el número de electrones secundarios que escapan. Sólo los electrones secundarios producidos en el área sombreada son capaces de escapar de la superficie.

Más detalle de esta técnica se puede encontrar en la referencias [69,70]. Las imágenes de SEM de este trabajo se obtuvieron con un microscopio de cátodo caliente JEOL JSM-5300 con un filamento de tungsteno. Se utilizó una amplificación de 1000x con un voltaje de excitación de 15 KV. Un par de imágenes de la sección transversal de las películas, se adquirieron con un microscopio de emisión de campo Hitachi S5200 operado con un voltaje de excitación de 5 KeV, con amplificación de 80093x, este microscopio pertenece al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla en Sevilla, España.

4.7. Teoría del Escalado Dinámico

El buen desempeño de las películas delgadas en las aplicaciones mencionadas previamente, está determinado en gran medida por sus propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, entre otras. La calidad de estas propiedades se ve afectada por características físicas propias de la película y no del material, como son la rugosidad de la superficie, la porosidad, el tamaño de grano y su distribución en películas policristalinas, entre otras. Estas características microestructurales varían con el método y condiciones de crecimiento utilizados, pues ellos determinan los procesos que se llevan a cabo durante la formación y crecimiento de las películas.

Es por esto que surge el interés de estudiar los procesos que ocurren en la superficie durante las diferentes etapas del crecimiento de películas, así como la forma en la que estos procesos pudieran ser afectados por factores como la temperatura y la presión. Desde hace un par de décadas se han realizado una serie de estudios teóricos y experimentales que pretenden

identificar las leyes básicas que rigen la formación de superficies e interfaces. Uno de los trabajos más sobresalientes acerca de la evolución temporal de las superficies, es el de Family y Vicsek [41], quienes en su estudio establecen una relación entre la rugosidad de una interface de crecimiento y el grosor de la película o el tiempo de depósito, así como también la dependencia de la rugosidad con la escala de observación, esta relación es conocida como teoría del escalado dinámico (DST).

La teoría del escalado dinámico establece que la rugosidad o grosor de la interfase, también llamado rms por las siglas en inglés (root-mean-square), varía con el tiempo de depósito (t) y la escala de observación (L). La rugosidad se define como la desviación estándar de la altura de la película relativa a la altura media, según la siguiente ecuación:

$$\sigma(L,t) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [h(i,t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (\text{Ec. 32})$$

donde $h(i,t)$ es la altura en la posición i al tiempo t , $\bar{h}(t)$ es la altura media de la superficie al tiempo t y N es el número de datos de altura. Iniciando el crecimiento con una interfase plana, como una línea horizontal de grosor cero, conforme avanza el proceso de depósito, la rugosidad de la interfase crece gradualmente siguiendo una ley de potencia en función del tiempo, dada por la (Ec. 33) [41]:

$$\sigma(L,t) \sim t^\beta \quad (\text{Ec. 33})$$

donde β es el llamado *exponente de crecimiento*. Este comportamiento se mantiene hasta llegar a un régimen de saturación en un tiempo t_x , es decir, cuando la rugosidad ya no varía significativamente con el tiempo de depósito, y se alcanza un valor de saturación de la rugosidad, σ_{sat} . Este valor de saturación varía con la escala de observación siguiendo también una ley de potencia, la cual se muestra en la (Ec. 34) [41]:

$$\sigma_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad (\text{Ec. 34})$$

donde α es llamado el *exponente de rugosidad* que caracteriza la rugosidad de la interfase saturada. El tiempo de saturación, t_x , representa el tiempo en el que el crecimiento de la rugosidad pasa de un régimen caracterizado por la (Ec. 33) a un régimen caracterizado por la

(Ec. 34). Además, este tiempo de saturación también varía en función de la escala de observación según la (Ec. 35):

$$t_x \sim L^z \quad (\text{Ec. 35})$$

donde z es el llamado *exponente dinámico* y está dado por $z = \alpha/\beta$. La forma en la que estas tres relaciones se combinan en una sola es lo que se conoce como relación de Family-Vicsek y está dada por la (Ec. 36) [41]:

$$\sigma(L, t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (\text{Ec. 36})$$

donde la función de escalado $f(u) \sim u^\beta$ para $u \ll 1$ (tiempos pequeños) y $f(u) \sim \text{constante}$ cuando $u \rightarrow \infty$ (tiempo infinito). En general, la importancia del concepto de escalado radica en la capacidad de predicción de algunas variables medibles que cumplen ciertas relaciones, como es el caso de la rugosidad.

En el marco de la teoría del escalado dinámico, se han realizado muchos estudios experimentales y teóricos relacionados con el crecimiento de superficies. La naturaleza de los trabajos teóricos se divide en dos tipos: modelos de crecimiento continuos, basados en ecuaciones diferenciales estocásticas, y modelos de crecimiento discretos, basados en simulaciones dinámicas de Monte-Carlo que tratan de imitar algunos procesos físicos. El estudio de las relaciones de escalado y la correspondencia de los resultados de trabajos experimentales con los resultados teóricos, han permitido el origen del concepto de “*clases de universalidad*”, en el cual se asume la existencia de ciertos factores esenciales que determinan el valor de los exponentes de crecimiento, que caracterizan determinado sistema [71]. De esta forma es posible tener información sobre el modo de crecimiento a partir de la comparación entre el valor de los exponentes de crecimiento obtenidos experimentalmente y los exponentes calculados a partir de las ecuaciones de crecimiento propuestas por distintos modelos.

En general, las ecuaciones de crecimiento continuas que describen los diferentes modos de crecimiento, tienen la forma de la (Ec. 37), donde $G(h, x, t)$ es una función general que depende de la altura de la interfase, la posición y el tiempo, y contiene todos los términos que involucran los procesos de relajación y las leyes de conservación que actúan durante el crecimiento, y $\eta(x, t)$ es un término estocástico que representa la aleatoriedad de las partículas que llegan a la superficie, a lo que se le llama “ruido” [71].

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = G(h, x, t) + \eta(x, t) \quad (\text{Ec. 37})$$

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los principales modelos de crecimiento, en la primera columna se muestra el nombre del modelo, en la segunda, la ecuación de crecimiento correspondiente a dicho modelo, en la tercera se incluyen los exponentes de dicho modelo y en la cuarta columna se presenta una breve descripción del modelo.

Los modelos de crecimiento que se muestran en la Tabla 1 sólo involucran procesos de crecimiento que dependen únicamente de las propiedades locales de la superficie o interfase, es decir, que el crecimiento en un punto de la superficie sólo depende de las propiedades de sus vecinos más cercanos. Sin embargo, en los sistemas de depósito convencionales, existen efectos no locales que intervienen en la morfología y la velocidad de depósito. Un efecto no local de gran importancia en la morfología de la interfase de crecimiento es el sombreado geométrico, que se ilustra en la Fig. 18. Este efecto puede ser generado por una incidencia oblicua o por incidencia aleatoria, promueve la formación de una estructura tipo columnar en el depósito y afecta de manera importante el valor de los exponentes del escalado [71].

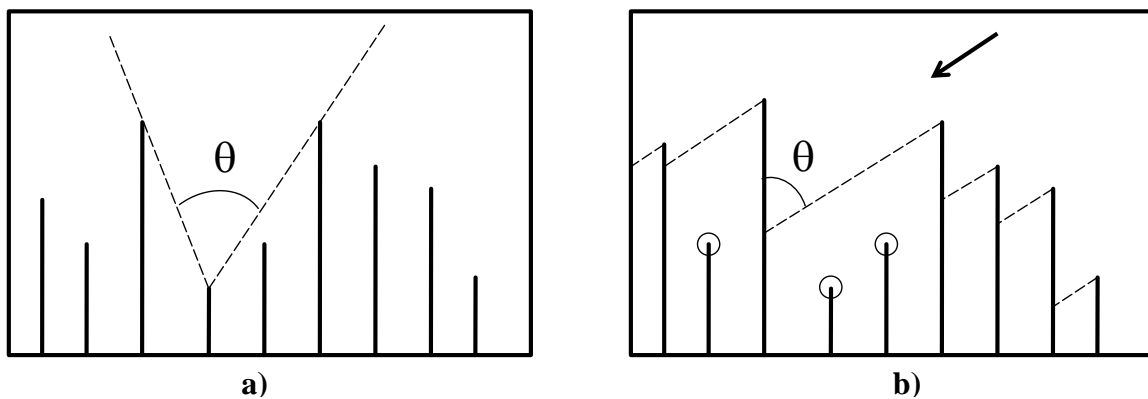


Fig. 18. Efecto del sombreado en un depósito con a) incidencia normal e b) incidencia oblicua. La figura a) corresponde al llamado modelo de pasto, en el que las partículas llegan de todas direcciones y la velocidad de crecimiento es proporcional al ángulo de exposición θ , en el que una partícula puede llegar a la punta de una columna. La figura b) corresponde al modelo de agujas, en el que todas las partículas incidentes tienen una trayectoria con un ángulo θ respecto a la vertical, por lo que algunas columnas nunca crecen debido al efecto de la sombra de columnas vecinas más altas [71].

Tabla 1. Modelos de crecimiento más importantes, sus ecuaciones, exponentes de escalado y descripción

Modelo	Ecuación de crecimiento	Exponentes	Descripción
Depósito aleatorio (RD) [71]	$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \eta(x,t)$	α no definida $\beta = 0.5$	Modelo de crecimiento más simple: En un sitio aleatorio de la superficie una partícula cae verticalmente hasta depositarse en la columna debajo de ella.
Edwards-Wilkinson (EW) [71]	$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(x,t)$	$\alpha = 0$ $\beta = 0$ $z = 2$	El término $\nu \nabla^2 h$ implica una relajación superficial, pues permite la redistribución de las irregularidades en la superficie, manteniendo así una altura promedio, lo cual provoca un efecto de suavizado, ν es llamada tensión superficial.
Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) [72]	$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x,t)$	$\alpha = 0.38$ $\beta = 0.24$ $z = 1.58$	Incluye el término no lineal $(\nabla h)^2$ que refleja la presencia de crecimiento lateral y permite la generación de espacios vacíos o poros dentro de la película.
Wolf-Villain/Das Sarma-Tamborenea (MBE) [73]	$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = -K \nabla^4 h + F + \eta(x,t)$	$\alpha = 1$ $\beta = 0.25$ $z = 4$	Creada para modelar los procesos en MBE, incorpora la difusión superficial $(-K \nabla^4 h)$ y el depósito de las partículas (F) . Con la difusión se busca minimizar el potencial químico, y las partículas migran a donde el número de enlaces sea mayor.
Lai-Das Sarma (MBE no lineal) [74]	$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = -K \nabla^4 h + \lambda \nabla^2 (\nabla h)^2 + \eta(x,t)$	$\alpha = 0.67$ $\beta = 0.2$ $z = 3.33$	Incorpora el término de difusión no lineal $\lambda \nabla^2 (\nabla h)^2$, que representa el crecimiento lateral y la tendencia de las partículas a situarse en lugares de menor pendiente en la superficie.

Con el objetivo de modelar los diferentes sistemas de crecimiento de películas, se han generado una gran cantidad de ecuaciones de crecimiento, las cuales incluyen términos que representan diversos mecanismos locales y no locales. El libro de Barabási y Stanley [71] es una buena referencia para encontrar varios de estos modelos de crecimiento, en él se han recopilado todos los detalles de la teoría del escalado dinámico, junto con los modelos más importantes y las consideraciones de cada uno de ellos.

4.7.1) *Obtención de los exponentes*

Las técnicas más utilizadas para determinar los exponentes de crecimiento son la reflexión de rayos X, AFM y STM [71]. El exponente β es el más sencillo de determinar, pues se obtiene directamente de la evolución de la rugosidad con el tiempo de depósito. En el caso de α , hay varios métodos propuestos para calcularlo, entre ellos están el fraccionamiento de imágenes de AFM [75,76], análisis de la longitud de correlación [77,78] y análisis de la densidad de potencia espectral [76,79]. A pesar de que los métodos de obtención de α son muy diferentes, los valores obtenidos por estos métodos siempre son muy similares [76,78].

En este trabajo se utilizó el método de fraccionamiento de imágenes de AFM para obtener el exponente α . Este método consiste en dividir las imágenes iniciales de AFM en una serie de imágenes de diferente escala, se obtiene una colección de imágenes de cada escala para calcular un promedio representativo de toda el área. A partir de estas imágenes se realiza una gráfica en escala log-log, de σ en función de la escala de observación (L). La pendiente de la región lineal en esta grafica corresponde al valor de α .

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se resumen los resultados más importantes de este trabajo y se incluye una breve discusión de los mismos. En la parte inicial se muestran los resultados del proceso de selección de las condiciones de crecimiento, enseguida se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica, óptica, estructural y morfológica de las películas delgadas, y finalmente se presentan los resultados del estudio del modo de crecimiento de las películas delgadas a partir de medidas de rugosidad.

5.1. Crecimiento de las Películas Delgadas

Para determinar la presión de oxígeno adecuada para el depósito de películas con estequiometría ZrO_2 mediante PLD, se realizaron pruebas de crecimiento con distintas presiones de oxígeno, a diferentes temperaturas de sustrato. Como referencia, primero se depositó una película delgada de Zr metálico, en condiciones de temperatura ambiente, presión base de 1×10^{-8} Torr, energía por pulso de láser de 400 mJ y una frecuencia de pulso de 5 Hz. Los depósitos posteriores se realizaron con presión de oxígeno entre 1 y 60 mTorr en la cámara de crecimiento, para crecer películas con estequiometría ZrO_2 . En estos depósitos se modificó la temperatura de sustrato para observar su efecto en la estructura cristalina de las películas. Los parámetros del láser y la distancia al eje focal también se modificaron para mejorar la morfología de la superficie de las películas delgadas, como se verá en la sección 5.5.1.

En la Tabla 2 se muestra la estequiometría de las películas crecidas con diferentes condiciones de depósito. La primera columna contiene la etiqueta de cada película, la etiqueta se compone de dos caracteres referentes a la presión de oxígeno (0, 1, 5, 20, 40 y 60 mTorr) y dos caracteres que se refieren a la temperatura del sustrato (RT, 200°C, 400°C y 600°C). La segunda columna muestra la presión de oxígeno y la tercera, la temperatura de sustrato. Las columnas cuarta y quinta, indican las condiciones de operación del láser: la energía y la frecuencia por pulso, respectivamente. La sexta columna muestra la concentración atómica del zirconio y la séptima, la concentración del oxígeno, ambas calculadas con la metodología descrita en la sección 4.3.1, a partir de los espectros de XPS que se ilustran en la siguiente sección.

Tabla 2. Etiquetas, condiciones de depósito y concentración atómica de los depósitos iniciales

Muestra	Condiciones de depósito		Láser		Concentración atómica (%)	
	O ₂ (mTorr)	T(°C)	E(mJ)	Frec. (Hz)	Zr	O
P0T0	0	ambiente	400	5	84	16
P0T4		400	200	10	77	23
P1T0	1	ambiente	400	5	35	65
P1T2		200	200	10	35	65
P1T4		400			36	64
P1T6		600			35	65
P5T0*	5	ambiente	400	5	34	66
P5T4*		400			36	64
P5T6*		600			35	65
P5T0		ambiente	200	10	35	65
P5T2		200			36	64
P5T4		400			36	64
P5T6		600			37	63
P2T2		20			200	200
P2T4	400		36	64		
P2T6	600		36	64		
P4T2	40	200	200	10	34	66
P4T4		400			35	65
P4T6		600			36	64
P6T2	60	200	200	10	31	69
P6T4		400			34	66
P6T6		600			34	66

*Crecidas con las mismas condiciones de presión de oxígeno y temperatura pero con condiciones de láser de 400 mJ y 5 Hz.

Los resultados de concentración de la Tabla 2, indican que las películas depositadas sin presión de oxígeno en la cámara de crecimiento y a temperatura ambiente, contienen cerca del 16% de oxígeno. Sin embargo, el depósito realizado a 400°C, registró un aumento del 7% en la concentración de oxígeno, dicho aumento se puede atribuir a la desorción de oxígeno de las paredes de la cámara de crecimiento, inducida por el aumento de la temperatura. También se

observa que las películas crecidas en una atmósfera de oxígeno entre 1 y 40 mTorr, tienen una composición alrededor de 35% zirconio y 65% oxígeno; sin embargo, en las películas crecidas a 60 mTorr de oxígeno, se distingue una leve disminución de la concentración de zirconio, especialmente en el depósito realizado a baja temperatura, donde se observa una disminución del 4% de zirconio.

Con base en los cálculos de concentración resumidos en la Tabla 2 y en los espectros de XPS de alta resolución de los picos *3d* del zirconio y *1s* del oxígeno, que se presentan en la siguiente sección, se determinaron las condiciones para el depósito de películas delgadas de Zr y ZrO₂ por ablación láser. La energía del láser y la frecuencia de pulso se fijaron respectivamente en 200 mJ y 10 Hz, ya que con estas condiciones del láser se mejoró la morfología de la superficie de las muestras como se verá más adelante en la sección de SEM.

En la Tabla 3 se resumen las condiciones de crecimiento seleccionadas para el depósito de las películas de ZrO₂ y Zr. La primera columna de esta tabla indica la etiqueta de cada película, formada de manera similar que en la Tabla 2, más un quinto carácter que indica la etapa del depósito, es decir, qué tan gruesa la película, el grosor fue regulado por el número de pulsos enlistados en la segunda columna. En las columnas tercera y cuarta se indican las condiciones de depósito. Y en las últimas dos columnas se indican las concentraciones de zirconio y oxígeno calculadas a partir de los espectros XPS para cada película depositada.

En la Tabla 3 se observa que las películas depositadas con presión de oxígeno de 1 y 5 mTorr mostraron en general, una composición alrededor de 35% zirconio y 65% oxígeno, que corresponde aproximadamente a la estequiometría de ZrO₂.

Tabla 3. Condiciones de crecimiento de las películas de ZrO_2 utilizadas para el estudio de los modos de crecimiento.

Muestra	Pulsos	Condiciones de crecimiento		Concentración atómica (%)	
		O ₂ (mTorr)	T (°C)	Zr	O
P1T0-1	2 500			34	66
P1T0-2	5 000			35	65
P1T0-3	10 000	1	Ambiente	34	66
P1T0-4	20 000			35	65
P1T0-5	40 000			34	66
P1T4-1	2 500			34	66
P1T4-2	5 000			35	65
P1T4-3	10 000	1	400	35	65
P1T4-4	20 000			34	66
P1T4-5	40 000			35	65
P1T6-1	2 500			34	66
P1T6-2	5 000			34	66
P1T6-3	10 000	1	600	35	65
P1T6-4	20 000			34	66
P1T6-5	40 000			35	65
P5T0-1	2 500			34	66
P5T0-2	5 000			35	65
P5T0-3	10 000	5	Ambiente	35	65
P5T0-4	20 000			32	68
P5T0-5	40 000			35	65
P5T4-1	2 500			35	65
P5T4-2	5 000			35	65
P5T4-3	10 000	5	400	35	65
P5T4-4	20 000			35	65
P5T4-5	40 000			35	65
P5T6-1	2 500			34	66
P5T6-2	5 000			34	66
P5T6-3	10 000	5	600	35	65
P5T6-4	20 000			35	65
P5T6-5	40 000			35	65

5.2. Resultados de la Caracterización Físicoquímica

5.2.1) Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos

En la Fig. 19 se muestra el espectro general de XPS de la película de Zr crecida a temperatura ambiente. En él se observan picos correspondientes únicamente al zirconio y al oxígeno, sin embargo, como se verá también en la sección 5.2.2, se encontró una impureza en las películas, la cual se atribuye a las impurezas propias del blanco de zirconio. El pico apenas perceptible es señalado en el espectro y corresponde al Sn. A partir de la relación de intensidad entre los picos característicos de cada elemento, se intuye que la película está compuesta principalmente por zirconio, y de acuerdo con los cálculos de concentración presentados en la sección anterior (ver Tabla1), el zirconio tiene una presencia alrededor del 84%, por lo tanto, se puede considerar que esta película tiene un carácter metálico. La ausencia de carbono, cuyo pico significativo *1s* se debería observar en 284.5eV de energía de enlace, confirma el alto grado de limpieza dentro del sistema de análisis y crecimiento utilizados en este trabajo.

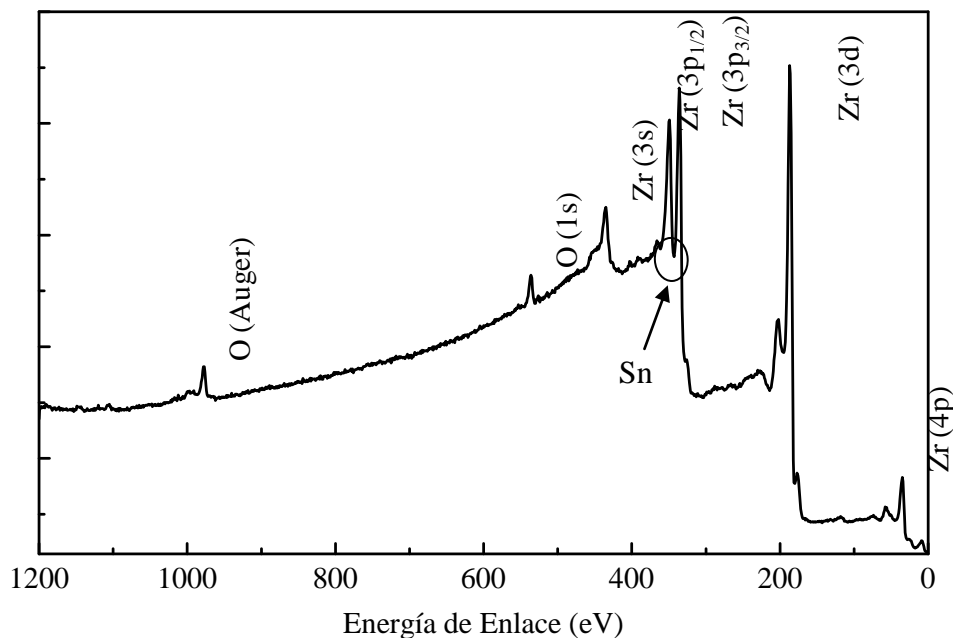


Fig. 19. Espectro XPS de la película de Zr depositada a temperatura ambiente.

En la Fig. 20 se presenta un espectro XPS típico del análisis general de las películas de ZrO_2 crecidas en este trabajo. En este espectro se observa la presencia de los mismos picos de energía que en la Fig. 19, con un cambio notorio en la relación de intensidades. Se distingue un aumento considerable de los picos Auger y $1s$ del oxígeno en relación a los picos del zirconio.

También se observa un desplazamiento de los picos de oxígeno y zirconio, con excepción del pico Auger. En los picos del zirconio, el desplazamiento ocurrió hacia la izquierda, dirección de mayor energía de enlace; con dicho desplazamiento el pico $3d_{5/2}$ se ubicó en 183.2 eV y el $3d_{3/2}$ en 185.5 eV. El pico $1s$ del oxígeno se desplazó hacia la derecha y se ubicó a 531.3 eV. El desplazamiento de los picos se atribuye al cambio de ambiente químico en la muestra, es decir, a la formación de enlaces zirconio-oxígeno, ésto sumado al cambio en la relación de intensidades de los picos característicos, sugiere la formación de ZrO_2 . Estas posiciones de los picos $3d$ del zirconio y $1s$ del oxígeno son asociadas a una completa oxidación del zirconio [80,81,82].

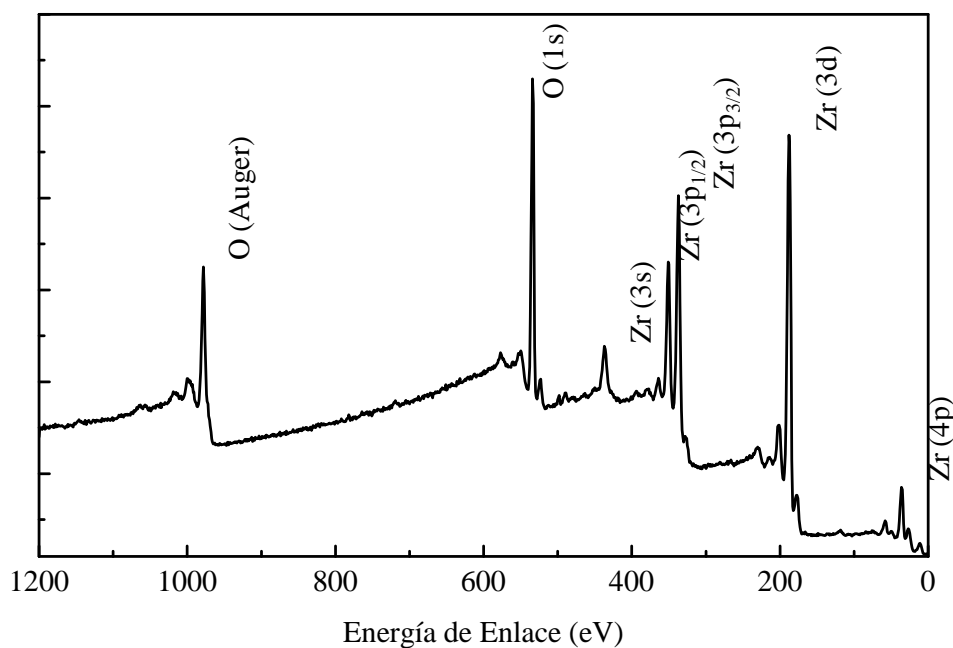


Fig. 20. Espectro XPS típico de las películas de ZrO_2 depositadas en este trabajo.

La cuantificación elemental reportada en la Tabla 2 y Tabla 3, se realizó a partir de espectros de XPS de alta resolución, como los que se muestran en la Fig. 21. En esta figura se incluye el pico característico de los elementos presentes en cada uno de los depósitos iniciales, los picos están normalizados y se les sustrajo el “background” según la metodología de Tougaard. La columna

izquierda muestra el pico $1s$ del oxígeno y la columna derecha el pico $3d$ del zirconio. Cada fila contiene muestras crecidas con diferentes presiones de oxígeno, que corresponden de arriba hacia abajo a 1, 5, 20, 40 y 60 mTorr. La temperatura de sustrato utilizada en cada depósito se distingue por el tipo de línea.

En la Fig. 21 se observa un ensanchamiento general de los picos a medida que aumenta la presión de oxígeno en la cámara de crecimiento. También se distingue una menor definición de la forma del pico $3d$ del zirconio (ver las dos últimas filas de la Fig. 21). Por otro lado, el efecto de la temperatura de sustrato en la forma de los picos, no queda clara, aparentemente promueve una mejor definición de los mismos, sin embargo en los depósitos realizados a 20 mTorr éste no se cumple.

Se hizo la deconvolución de los picos característicos de los depósitos realizados con presión de oxígeno mayor a 5 mTorr, para buscar una explicación al ensanchamiento observado, el resultado se muestra en la Fig. 22. En esta figura cada grupo de picos se distingue por el tipo de línea: --- Grupo-1, — Grupo-2 y ★ Grupo-3. Los criterios utilizados para la deconvolución del pico $3d$ del zirconio fueron los siguientes: a) se asumió que la forma de cada pico que integra este doblete está dada por la suma de una gaussiana y una lorentziana, la contribución de la lorentziana en esta suma se denota como μ (ver Tabla 4) y se consideró la misma forma para todas las curvas participantes en la deconvolución; b) la separación entre los picos $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, nombrada como $\Delta 3d$, se estableció en 2.36 eV, que fue la misma separación encontrada en los picos $3d$ de las películas crecidas con 1 y 5 mTorr, las cuales fueron tomadas como referencia y cuyo ajuste se muestra en la Fig. 23; c) la relación de altura entre los picos $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ se fijó en 1.46, también en concordancia con la relación encontrada en los picos de la Fig. 23. Los parámetros correspondientes al ajuste que se muestra en la Fig. 22 se resumen en la Tabla 4.

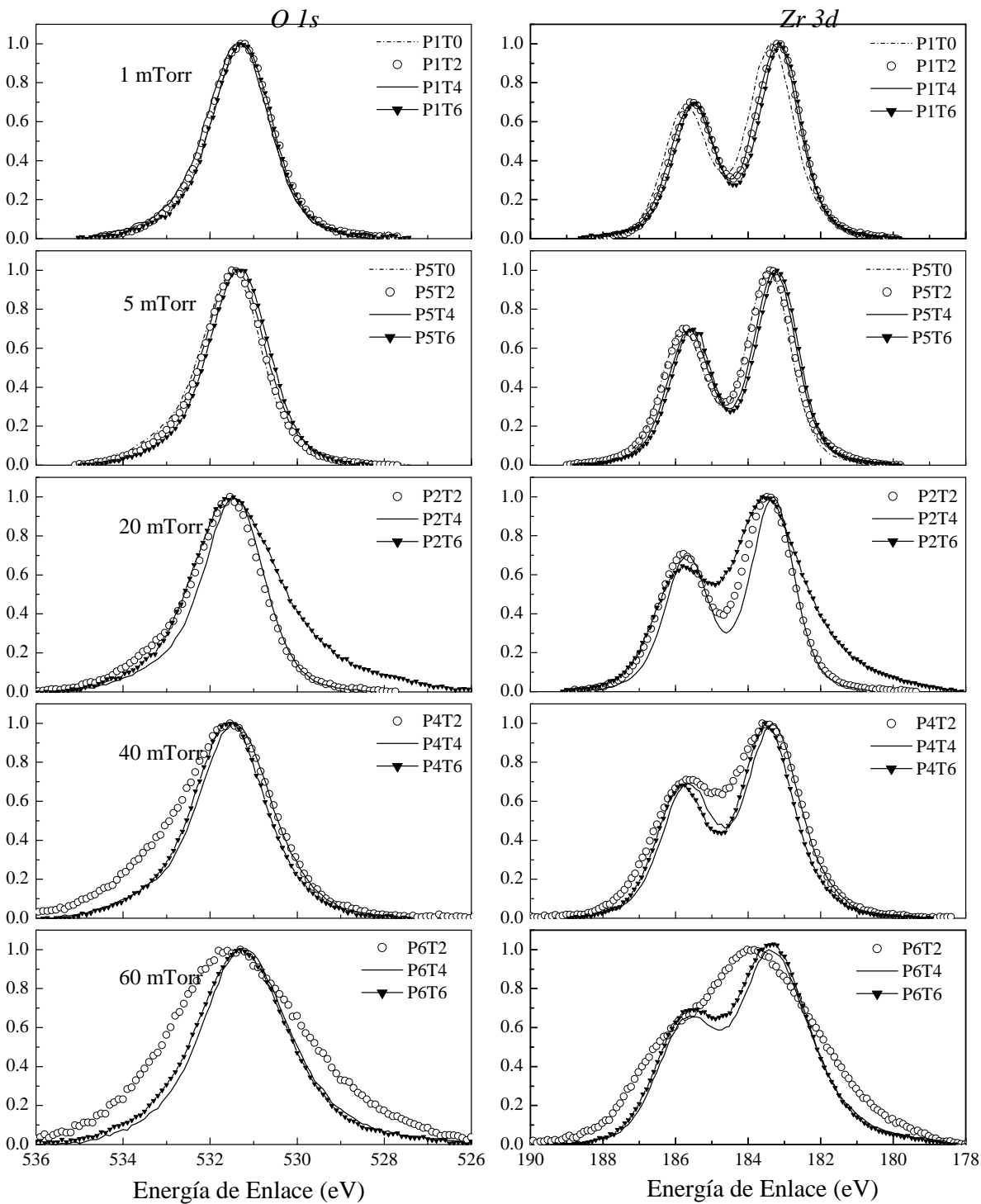


Fig. 21. XPS de alta resolución normalizados de los picos $1s$ del oxígeno (columna izquierda) y $3d$ del zirconio (columna derecha), cada fila corresponde a muestras crecidas con diferente presión de oxígeno: 1, 5, 20, 40 y 60 mTorr de arriba hacia abajo respectivamente. La temperatura de sustrato se indica con el tipo de línea en cada gráfica: --- temperatura ambiente, \circ 200° C, — 400° C y \blacktriangledown 600° C.

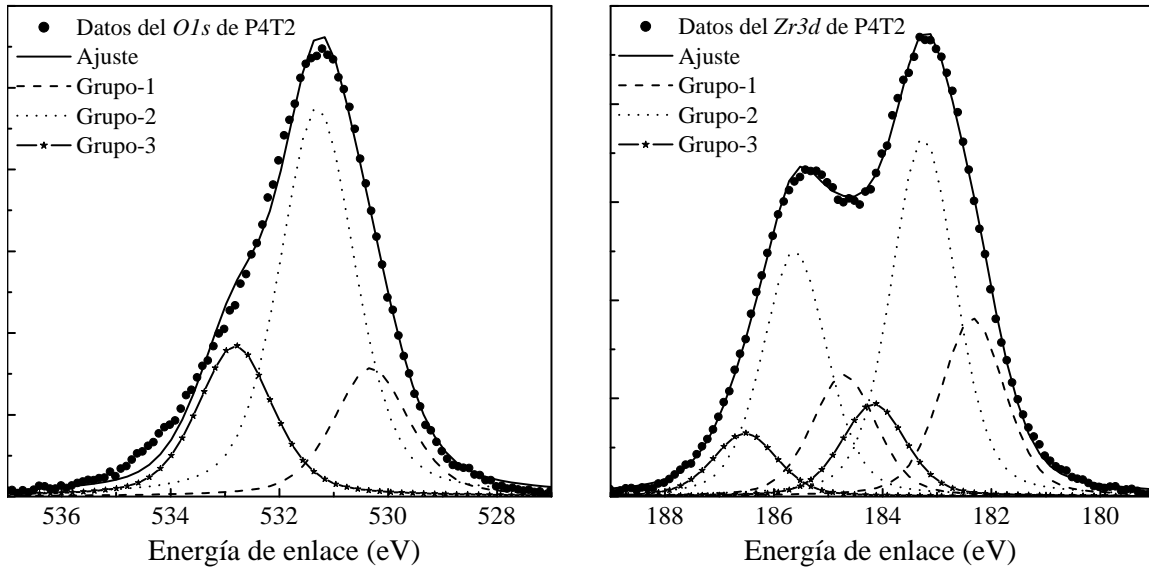


Fig. 22. Deconvolución del pico $1s$ (izquierda) y $3d$ (derecha) de la película P4T2, crecida con presión de oxígeno de 40 mTorr y temperatura de sustrato de 200° C.

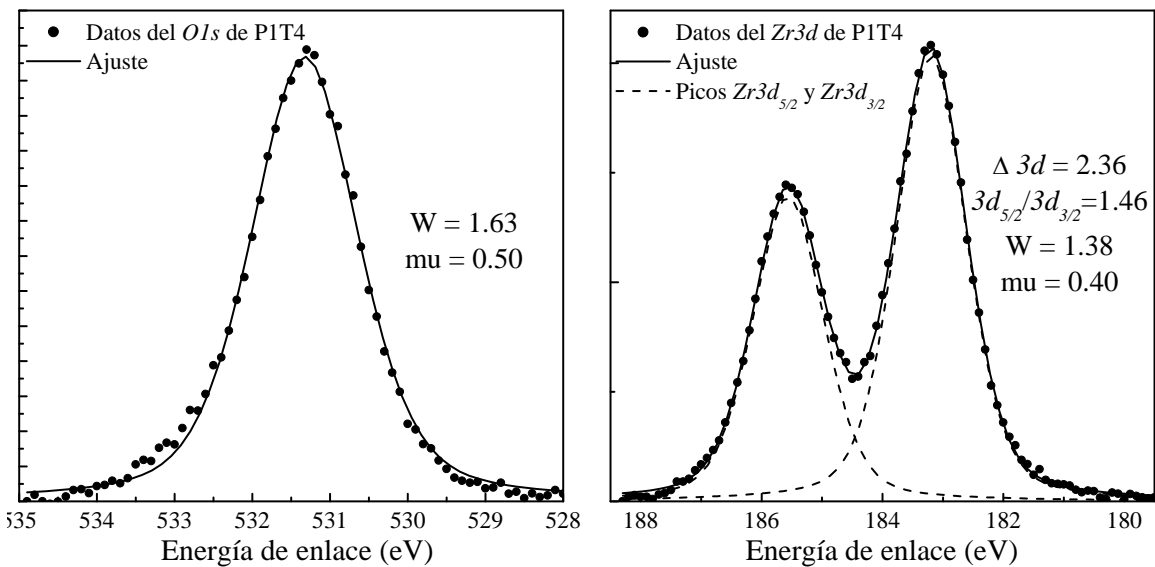


Fig. 23. Deconvolución del pico $1s$ (izquierda) y $3d$ (derecha) de la película PIT4, crecida con presión de oxígeno de 1 mTorr y temperatura de sustrato de 400° C. Los resultados de estos ajustes se tomaron como referencia para la deconvolución mostrada en la Fig. 22.

A partir de los resultados ilustrados en la Fig. 22, se hizo una cuantificación parcial asociando un doblete (par de curvas) del pico de zirconio con una curva del pico de oxígeno, según su posición en el espectro, es decir, el doblete a la derecha en el pico del zirconio con la curva derecha del

oxígeno, el doblete central con el pico central del pico de oxígeno y el doblete izquierdo con el pico izquierdo en el oxígeno. La concentración atómica calculada para cada grupo de picos se resume en la Tabla 5.

Tabla 4. Parámetros de la deconvolución obtenidos durante el ajuste

Pico	Parámetro de XPS	
Zr $3d$	Energía de enlace ($3d_{5/2}$)	
	Grupo-1	182.34 eV
	Grupo-2	183.25 eV
	Grupo-3	184.16 eV
	$\Delta 3d$	2.36 eV
	Int $3d_{5/2}$ /Int $3d_{3/2}$	1.46
	Ancho de gaussiana (W)	1.38
	Proporción de lorentziana (mu)	0.40
O $1s$	Energía de enlace ($1s$)	
	Grupo-1	530.31 eV
	Grupo-2	531.30 eV
	Grupo-3	532.81 eV
	Ancho de gaussiana (W)	1.63
	Proporción de lorentziana (mu)	0.50

Tabla 5. Concentración atómica de cada grupo de picos

Grupo	% Zr	% O	estequiometría
1	43	57	ZrO _{1.34}
2	33	67	ZrO _{2.01}
3	25	75	ZrO _{3.02}

En algunos estudios sobre la oxidación del zirconio mediante XPS, como el de Matsuoka *et al.* [82], se asocia cada doblete obtenido a un distinto estado de oxidación del zirconio, sin evidenciarlo en la respectiva señal del oxígeno $1s$. En el presente trabajo sólo se confirma la presencia de tres dobletes de zirconio que corresponden a tres ambientes químicos diferentes y, asociados a picos diferentes de oxígeno, corresponden a distintas concentraciones atómicas.

Los resultados obtenidos de la deconvolución, sugieren que las presiones mayores de 5 mTorr no son adecuadas para crecer películas con estequiometría ZrO_2 . Por esta razón se descartó el uso de altas presiones de oxígeno para el crecimiento de las películas. En consecuencia, según los resultados mostrados hasta el momento, las presiones de depósito más adecuadas fueron de 1 y 5 mTorr, que se combinaron con tres temperaturas de sustrato para el depósito de las películas (ver Tabla 3).

5.2.2) *Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford*

En la sección anterior se presentó el resultado de la composición química superficial de las películas depositadas, en esta sección, se mostrará el análisis de la composición del bulto de las películas por medio de la técnica RBS.

En la Fig. 24 se observan espectros de RBS de una secuencia de películas crecidas a 1 mTorr de oxígeno y a temperatura de sustrato de 400°C, todas estas películas fueron crecidas bajo las mismas condiciones de depósito, cada una con un número diferente de pulsos. El eje inferior de las gráficas muestra el canal de detección, y el eje superior indica la energía correspondiente a cada canal. Los datos de retrodispersión son representados con círculos rellenos unidos con línea y la simulación de este espectro, realizada con el software descrito en el desarrollo experimental (ver sección 4.3.2), con una línea sólida.

En las gráficas de la Fig. 24 sobresalen dos señales principales además de la señal del sustrato de silicio, éstas corresponden, de izquierda a derecha, a las señales de oxígeno y de zirconio. Los picos en el espectro se ordenan según el número de masa, siendo hacia la derecha la dirección del aumento. Aunque el oxígeno es el elemento más ligero presente en la muestra, su señal se observa montada sobre la señal del silicio, esto se debe a que la región de donde proviene la señal de silicio (sustrato) es mucho mayor que la del oxígeno, pues para la técnica el grosor del sustrato es infinito con respecto al grosor del depósito.

En la Fig. 24 se observa un aumento en la intensidad y en la anchura de los picos de oxígeno y zirconio conforme aumenta la cantidad de pulsos depositados. Este aumento es congruente en

ambos picos, lo que sugiere que ambos elementos están presentes en la misma zona de la película y que su relación de concentración es constante a medida que la película crece.

En la Fig. 24 también se observa la presencia de un pequeño pico que, según la simulación realizada, pudiera corresponder a trazas de tungsteno (W). La procedencia de este elemento se atribuye a las impurezas del blanco de zirconio, pues como se puede observar, este elemento también está presente de forma homogénea en la película depositada. No obstante, los resultados de la simulación de los espectros, mostrados en la Tabla 6, indican que la concentración de esta impureza en las películas es muy pequeña, alrededor de 0.1%. Impurezas con masa atómica cercana al W, como el Hf, se han detectado por otros autores [47,48,83]. La impureza detectada por RBS, no corresponde al mismo elemento detectado por XPS como se muestra en la Fig. 19, esto se atribuye a la distinta sensibilidad de cada técnica a diferente elemento, es decir que XPS es más sensible al Sn y RBS es más sensible al W.

En la Tabla 6 se resume la información que se obtuvo a partir de la simulación de los espectros de RBS de las películas de ZrO_2 , con diferente número de pulsos. Esta tabla incluye la densidad de área (densidad atómica por unidad de longitud) que es proporcional al grosor de la película y se expresa en unidades de 10^{15} átomos/cm², y las concentraciones atómicas del zirconio, del oxígeno y de la impureza, expresadas en porcentaje de átomos presentes en las películas. La densidad de área varía, de acuerdo al número de pulsos depositados, entre 139×10^{15} átomos/cm² para las películas más delgadas y 3900×10^{15} átomos/cm² para las películas más gruesas. Estas densidades de área se obtuvieron tomando como referencia una muestra patrón de BiSCaCuO (ver sección 4.3.2). En todos los depósitos se encontró una composición atómica del 33.3% de zirconio y 66.6% de oxígeno, que corresponde a la estequiometría ZrO_2 y concuerda con los resultados mostrados en la sección de XPS. El 0.1% de estaño presente en las películas no se considera significativo y por tanto se descarta un cambio en las propiedades de la película debido a la presencia de esta impureza.

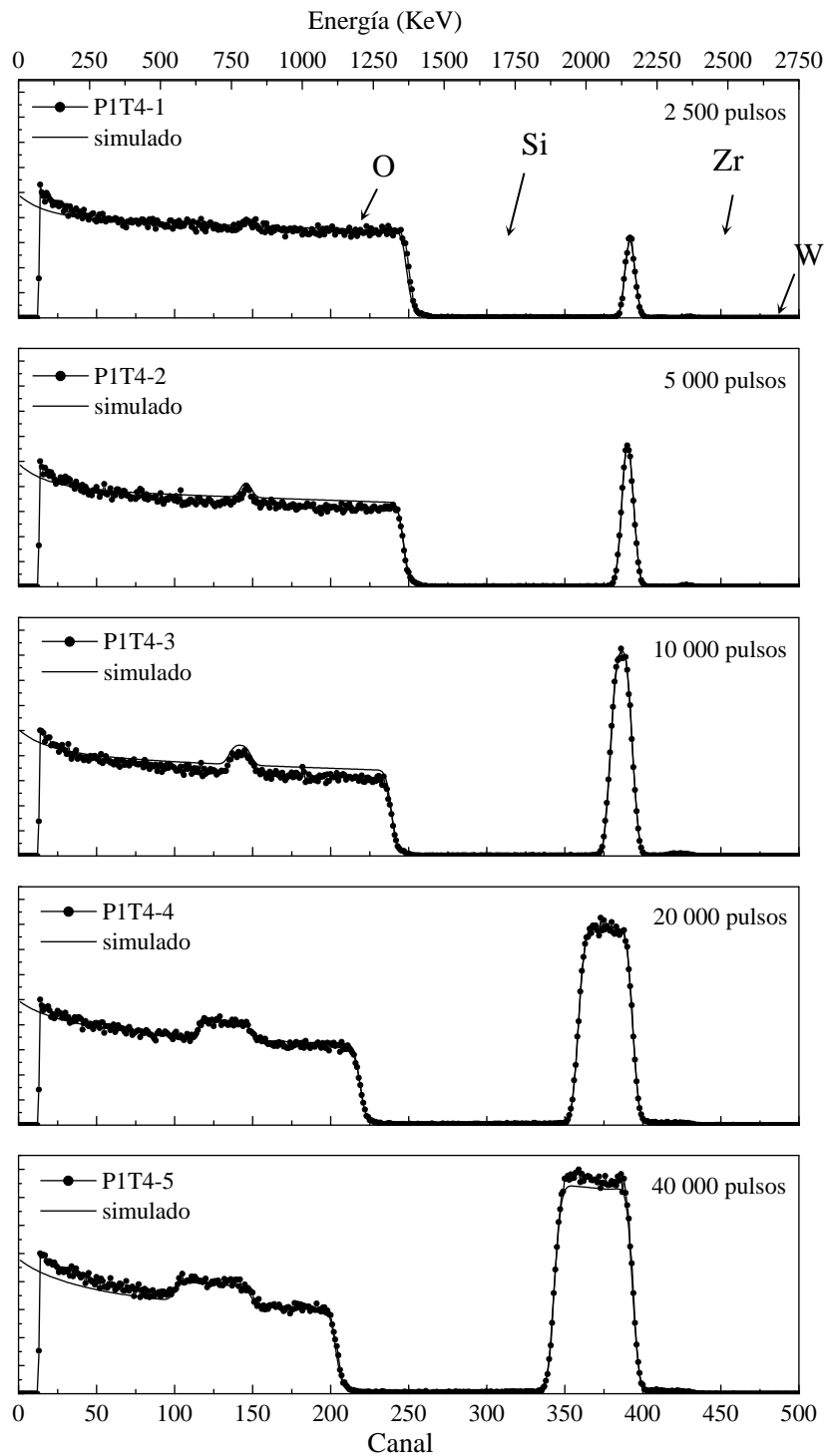


Fig. 24. Espectros y simulación de RBS de películas crecidas a 1 mTorr de oxígeno y una temperatura de sustrato de 400° C, con número de pulsos: 2 500, 50 000, 10 000, 20 000 y 40 000 de arriba hacia abajo.

Tabla 6. Resultados de la simulación de espectros RBS de las películas de ZrO_2 crecidas con diferente número de pulsos (ver Fig. 24).

Depósito	Densidad de área	Composición (% atómico)		
	$\rho_{\text{atómica}} \times l$ (10^{15} atm/cm ²)	Zr	O	W
P1T0-1	139	33.3	66.6	0.1
P1T0-2	290	33.3	66.6	0.1
P1T0-3	825	33.3	66.6	0.1
P1T0-4	1750	33.3	66.6	0.1
P1T0-5	3050	33.3	66.6	0.1
P1T4-1	180	33.3	66.6	0.1
P1T4-2	390	33.3	66.6	0.1
P1T4-3	880	33.3	66.6	0.1
P1T4-4	2130	33.3	66.6	0.1
P1T4-5	-	-	-	-
P1T6-1	220	33.3	66.6	0.1
P1T6-2	370	33.3	66.6	0.1
P1T6-3	550	33.3	66.6	0.1
P1T6-4	1430	33.3	66.6	0.1
P1T6-5	3900	33.3	66.6	0.1
P5T0-1	200	33.3	66.6	0.1
P5T0-2	510	33.3	66.6	0.1
P5T0-3	820	33.3	66.6	0.1
P5T0-4	-	-	-	-
P5T0-5	3500	33.3	66.6	0.1
P5T4-1	215	33.3	66.6	0.1
P5T4-2	400	33.3	66.6	0.1
P5T4-3	620	33.3	66.6	0.1
P5T4-4	1320	33.3	66.6	0.1
P5T4-5	2300	33.3	66.6	0.1
P5T6-1	148	33.3	66.6	0.1
P5T6-2	320	33.3	66.6	0.1
P5T6-3	700	33.3	66.6	0.1
P5T6-4	1420	33.3	66.6	0.1
P5T6-5	3690	33.3	66.6	0.1

5.3. Caracterización Óptica

En esta sección se muestran los resultados de grosor y propiedades ópticas de las películas delgadas de ZrO_2 y Zr, obtenidos mediante reflectancia especular, elipsometría y REELS. Al final de la sección se muestra la comparación entre los resultados obtenidos con las diferentes técnicas.

5.3.1) Reflectancia Especular

En la Fig. 25 se muestra un espectro de reflectancia típico de las películas gruesas (40 000 pulsos) de ZrO_2 crecidas en este trabajo. El eje y indica la intensidad de reflectancia de la película de ZrO_2 relativa a la reflectancia del sustrato de silicio. En esta figura se observa la comparación entre el espectro experimental y la curva de reflectancia simulada con los parámetros para la película P1T4-5, los cuales se muestran en la Tabla 7. En general, los cálculos de reflectancia para las distintas películas tuvieron un buen ajuste a los espectros experimentales, especialmente en la región de 450 nm a 1 μ m, como se observa en la Fig. 25. La calidad del ajuste se evaluó mediante el coeficiente de correlación R^2 , el cual se obtiene mediante la siguiente expresión,

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - t_j)^2}{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2} \quad (\text{Ec. 38})$$

donde n es el número total de datos, y_j es el dato experimental, \bar{y} es el promedio y t_j es el valor teórico. El coeficiente de correlación indica un mejor ajuste cuanto más se acerca a la unidad. El valor de R^2 que se obtuvo para los ajustes fue alrededor de 0.996 (ver Tabla 7).

En la Tabla 7 se resumen los resultados de reflectancia que se obtuvieron para las series P1T4 (1 mTorr de O_2 y 400°C) y P5T4 (5 mTorr de O_2 y 400°C). La primera columna indica el nombre de cada muestra, la segunda incluye el grosor de la película en nm, las columnas tercera y cuarta muestran, respectivamente los valores de los coeficientes n_0 y λ_0 , los cuales permiten predecir el valor de n a diferentes longitudes de onda mediante la (Ec. 24), la quinta columna muestra el valor de n calculado a 550 nm, las columnas sexta y séptima muestran los coeficientes k_{0d} y k_{1d} , que permiten predecir el valor de k a diferentes longitudes de onda con la (Ec. 25), y la última columna muestra el coeficiente de correlación R^2 .

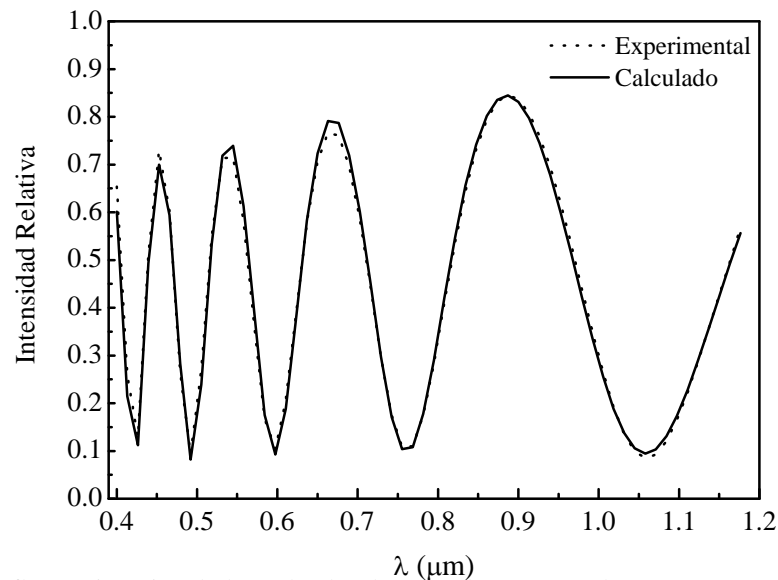


Fig. 25. Espectro de reflectancia típico de las películas de ZrO_2 de 40 000 pulsos, este espectro corresponde a la película P1T4-5.

Tabla 7. Grosor, n , k y R^2 de las series P1T4 y P5T4, obtenidos por reflectancia especular.

Muestra	Grosor (nm)	n_0	λ_0	n (550nm)	k_{0d}	k_{1d}	k (550nm)	R^2
P1T4-1	30	2.23	0.10	2.26	0.12	0.00	0.12	0.9991
P1T4-2	47	2.22	0.19	2.34	0.00	0.00	0.00	0.9990
P1T4-3	98	2.14	0.16	2.21	0.02	0.00	0.02	0.9995
P1T4-4	265	2.14	0.14	2.20	0.02	0.00	0.02	0.9996
P1T4-5	620	2.11	0.13	2.16	0.03	0.00	0.03	0.9953
P5T4-1	23	2.22	0.16	2.30	0.00	0.00	0.00	0.9947
P5T4-2	53	2.22	0.14	2.28	0.00	0.00	0.00	0.9983
P5T4-3	77	2.20	0.10	2.23	0.01	0.01	0.01	0.9989
P5T4-4	169	2.17	0.12	2.21	0.02	0.00	0.02	0.9988
P5T4-5	241	2.10	0.13	2.14	0.02	0.10	0.02	0.9805

A partir de los resultados de reflectancia se estimó el grosor promedio de las películas con diferente número de pulsos, los valores fueron: 24 nm para 2500 pulsos, 47 nm para 5000 pulsos, 90 nm para 10000 pulsos, 202 nm para 20000 pulsos y 441 nm para 40000 pulsos. Las películas con un mayor número de pulsos presentaron grosores muy diferentes entre sí (ver Tabla 7).

En la Tabla 7 se observa que el índice de refracción disminuye ligeramente a medida que el grosor de las películas aumenta, la misma tendencia se observó en el resto de las películas. Este comportamiento pudiera atribuirse a que la rugosidad de la superficie va aumentando con el

tiempo de depósito, favoreciendo así la formación de espacio vacío dentro de la película, lo que a la vez genera una menor compactación de la misma. Dicho espacio vacío es ocupado por aire, cuyo n pequeño (~ 1), al mezclarse con el del material, provoca la reducción del índice de refracción de la película. Ésto también pudiera atribuirse a la poca confiabilidad de esta técnica de reflectancia para el caso de películas muy delgadas, debido a que el patrón de interferencia formado por estas películas, tiene pocas o nulas ondulaciones, ocasionando que sea posible obtener múltiples soluciones para una sola medición.

Considerando todas las películas, se obtuvo un índice de refracción entre 2.15 y 2.34; sin embargo, para reportar un valor más general y adecuado, se promedió el n únicamente de las películas de 20 000 pulsos, las cuales no son tan gruesas y tienen un número considerable de oscilaciones que proporcionan confiabilidad a sus resultados. El n que se obtuvo de esta manera fue de 2.21 a 550 nm. Dicho n es parecido a los que comúnmente se obtienen mediante otras técnicas de crecimiento [83,86,84], cuyos valores varían entre 2.04 y 2.16. La diferencia que se observa podría atribuirse a la naturaleza propia del método de depósito por láser pulsado, el cual genera partículas muy energéticas que propician una mayor densidad de las películas [45]. En lo relacionado los valores del coeficiente de extinción, en general se obtuvieron valores muy pequeños, cercanos a cero tal como se observa en la Tabla 7.

5.3.2) Elipsometría

Los análisis de elipsometría en este trabajo, se realizaron considerando el modelo ideal de composición representado en la Fig. 26. Este modelo consta de tres capas: la más gruesa y oscura corresponde al sustrato de Si, cuyo grosor de 2 mm es un grosor “infinito” para la técnica; la siguiente capa corresponde al óxido nativo formado sobre la superficie del Si, que según la caracterización previa del sustrato, está formada por SiO_2 con un grosor de 6 nm; finalmente se tiene la película transparente de ZrO_2 cuyo grosor se calculó entre 13 y 889 nm para las muestras con diferente número de pulsos.

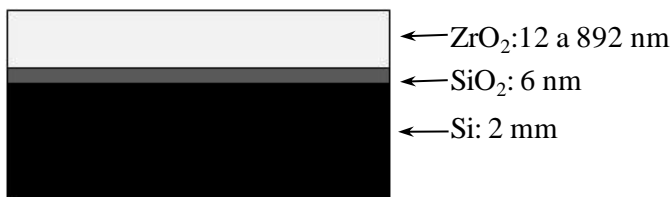


Fig. 26. Modelo de las películas de ZrO_2 utilizado para simular los espectros de elipsometría

En la Fig. 27 se muestra un espectro de elipsometría típico de las películas de ZrO_2 de 40 000 pulsos. En esta figura se grafican Ψ (negro) y Δ (gris) con respecto a la energía del fotón. Las curvas de los ajustes se representan con líneas sólidas y las curvas experimentales con líneas punteadas. El eje y izquierdo corresponde a la escala en grados de las curvas de Ψ y el eje y derecho, a la escala en grados de las curvas de Δ .

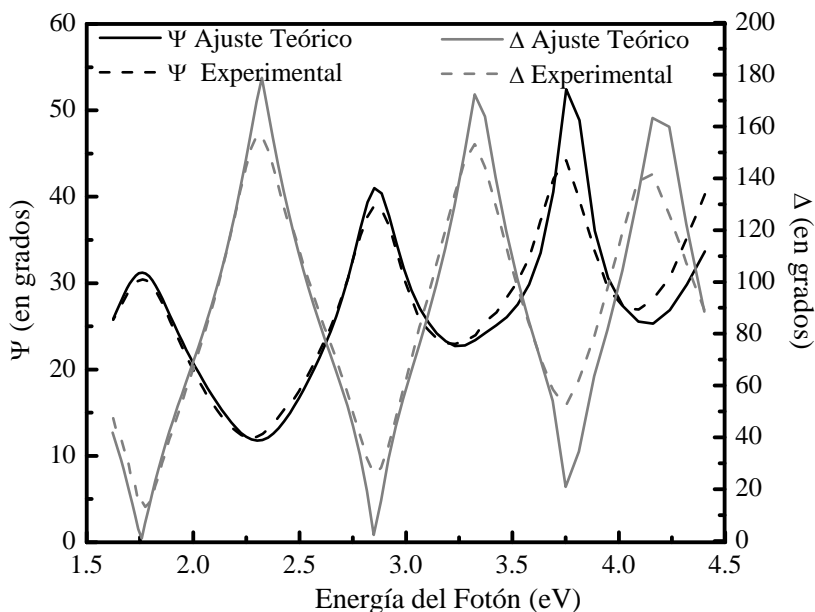


Fig. 27. Espectro de elipsometría típico de las películas de ZrO_2 de 40 000 pulsos. Las curvas de Ψ se representan con líneas negras y las curvas de Δ con líneas grises.

La calidad de los ajustes se evaluó mediante el R^2 que se describió en la sección 5.3.1. Los ajustes entre datos y simulación no fueron tan buenos, comparados con los ajustes que se consiguieron en reflectancia. Los mejores ajustes se obtuvieron en películas con menos de 20000 pulsos de depósito, principalmente en la región de 1.75 eV a 4 eV (de 700 nm a 310 nm). En las películas más gruesas el ajuste no fue bueno, en especial para energías mayores a 3 eV, como se puede apreciar en la Fig. 27. Esta diferencia pudiera atribuirse a que las películas más gruesas presentan mayor dispersión, la cual pudiera ser provocada por una mayor rugosidad en su superficie.

La resume los resultados de elipsometría obtenidos para las series P1T4 y P5T4. La primera columna contiene los nombres de las películas, la segunda el grosor calculado; la tercera, cuarta y quinta enlistan los coeficientes A, B y C de la ecuación de Cauchy; esta ecuación es una relación empírica entre el índice de refracción y la longitud de onda (λ) dada en micras, su

expresión se muestra en la (Ec. 39); en las columnas sexta y séptima se muestran los parámetros k_{amp} y k_{exp} que forman parte de la expresión (Ec. 40), la cual muestra la variación de k en función de la energía, dada en eV; las columnas octava y novena muestran n y k a 550 nm. La última columna de la contiene el valor de R^2 .

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (\text{Ec. 39})$$

$$k(E) = k_{amp} \cdot e^{(k_{exp} \cdot E)} \quad (\text{Ec. 40})$$

El índice de refracción que se obtuvo mediante elipsometría, varió en un intervalo de valores de 2.18 a 2.28 a 550 nm, dicho intervalo es comparable con el que se determinó por reflectancia. Aunque este intervalo es ligeramente menor (ver Tabla 7), el valor promedio de n fue de 2.21, similar al valor promedio que se obtuvo por reflectancia. Los grosores determinados mediante elipsometría fueron muy parecidos a los grosores que se estimaron mediante reflectancia. En los resultados de elipsometría no se observó un efecto claro del grosor de las películas en el índice de refracción, a diferencia de la tendencia observada en los resultados de reflectancia. El valor de k que se obtuvo también fue relativamente pequeño, alrededor de 0.01.

Tabla 8. Grosor, n y k obtenidos con elipsometría para las series P1T4 y P5T4.

Muestra	Grosor (nm)	Cauchy			n (550nm)	k (550nm)	R^2
		A	B	C			
P1T4-1	13	2.122	0.002	0.003	2.16	0.009	0.9898
P1T4-2	48	2.188	0.002	0.003	2.23	0.009	0.9921
P1T4-3	117	2.177	0.006	0.001	2.21	0.009	0.9843
P1T4-4	290	2.189	0.006	0.001	2.22	0.013	0.9412
P1T4-5	889	2.128	0.006	0.001	2.16	0.040	0.1670
P5T4-1	25	2.198	0.000	0.001	2.21	0.009	0.9733
P5T4-2	53	2.209	0.002	0.003	2.24	0.009	0.9971
P5T4-3	113	2.196	0.016	0.001	2.25	0.009	0.9828
P5T4-4	152	2.161	0.015	0.001	2.22	0.006	0.9821
P5T4-5	261	2.161	0.015	0.001	2.22	0.006	0.9468

5.3.3) Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica por Reflexión

En la Fig. 28 se muestra un espectro REELS típico de las películas delgadas de ZrO_2 que se crecieron en este trabajo. Una primera estimación de la brecha de energía prohibida (E_g) se puede obtener directamente de este espectro a partir de la diferencia de energía entre el inicio de la zona plana y el pico elástico, tal como se observa en la ampliación de la Fig. 28. Esta estimación se basa en que el espectro de REELS tiene forma similar a la función de pérdida de energía (ELF) del material. La zona plana del espectro indica que en esta región de energía no hay nada que provoque la pérdida de energía a los electrones incidentes, por ello, este intervalo se relaciona con el E_g del material. El valor de E_g de las películas de ZrO_2 se estimó alrededor de 5 eV, que es cercano al intervalo (entre 4.1 y 4.67 eV) reportado para películas crecidas por diferentes métodos [83,84]. Por otro lado, en los espectros de REELS de las películas de Zr, no apareció dicha zona plana debido a su carácter metálico de las mismas, ésto se aprecia en la Fig. 29, en la cual se presenta un espectro de REELS típico de las películas de Zr que se depositaron en este trabajo.

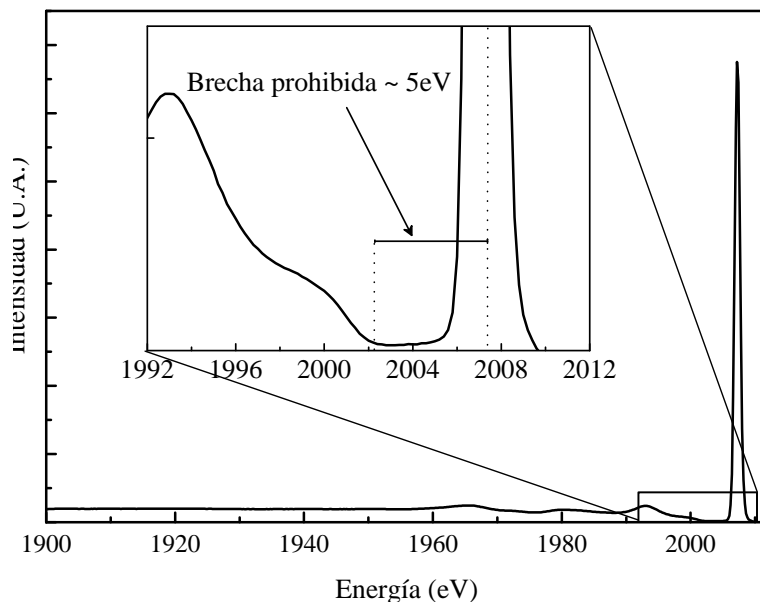


Fig. 28. Espectro REELS típico de las películas delgadas de ZrO_2 crecidas a una presión de 5 mTorr y a una temperatura de sustrato de 600°C .

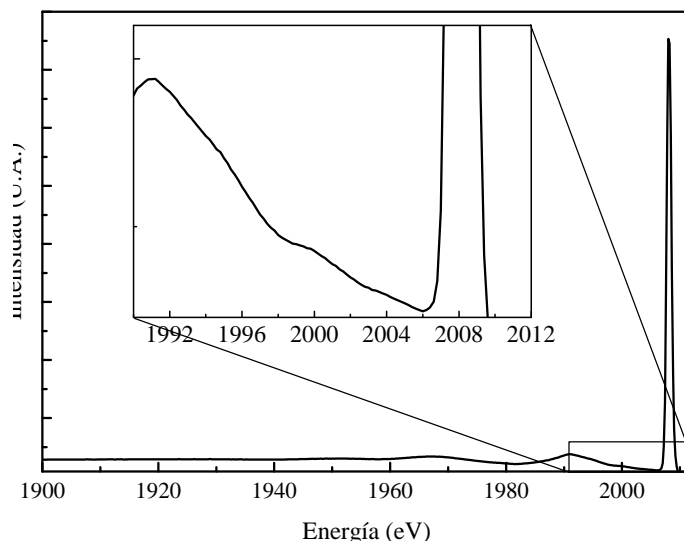


Fig. 29. Espectro REELS típico de las películas delgadas de Zr crecidas con una presión base en la cámara de 1×10^{-8} Torr y a temperatura ambiente.

En la Fig. 30 se grafican los datos de $\lambda K_{sc}(E_0, \Delta E_i)$ obtenidos del experimento de REELS, después de eliminar las dispersiones múltiples y el pico elástico, estos datos se comparan con el resultado final de la simulación de $\lambda K_{sc}(E_0, \Delta E)$, la cual se calculó con el método descrito en la sección 4.4.1. En el lado izquierdo de la figura se muestra la comparación entre λK_{sc} experimental y λK_{sc} teórica de las películas de Zr, y al lado derecho se muestra la comparación para las películas de ZrO_2 . Cada fila de gráficas corresponde a una energía primaria (E_0) distinta, como se indica en las etiquetas. En general, se observa un buen ajuste entre las curvas teóricas y las curvas experimentales, especialmente en las películas de ZrO_2 . Por tal motivo, es razonable considerar que las ELF's utilizadas en estos ajustes, son apropiadas para representar la ELF verdadera del Zr y del ZrO_2 . A partir de los osciladores propuestos para calcular las ELF (ver Tabla 9) se obtienen $\epsilon(\omega)$, n y k con la metodología descrita en la sección 4.4.1.

La Tabla 9 contiene los parámetros de los osciladores que se utilizaron para modelar las ELF's que participaron en el cálculo de las λK_{sc} que se ilustran en la Fig. 30. La primera columna indica el tipo de película correspondiente a cada conjunto de osciladores, la segunda columna enlista la posición en energía del oscilador (ΔE_0), la tercera contiene la fuerza del oscilador (A_0) y la última el ancho del oscilador (γ_0).

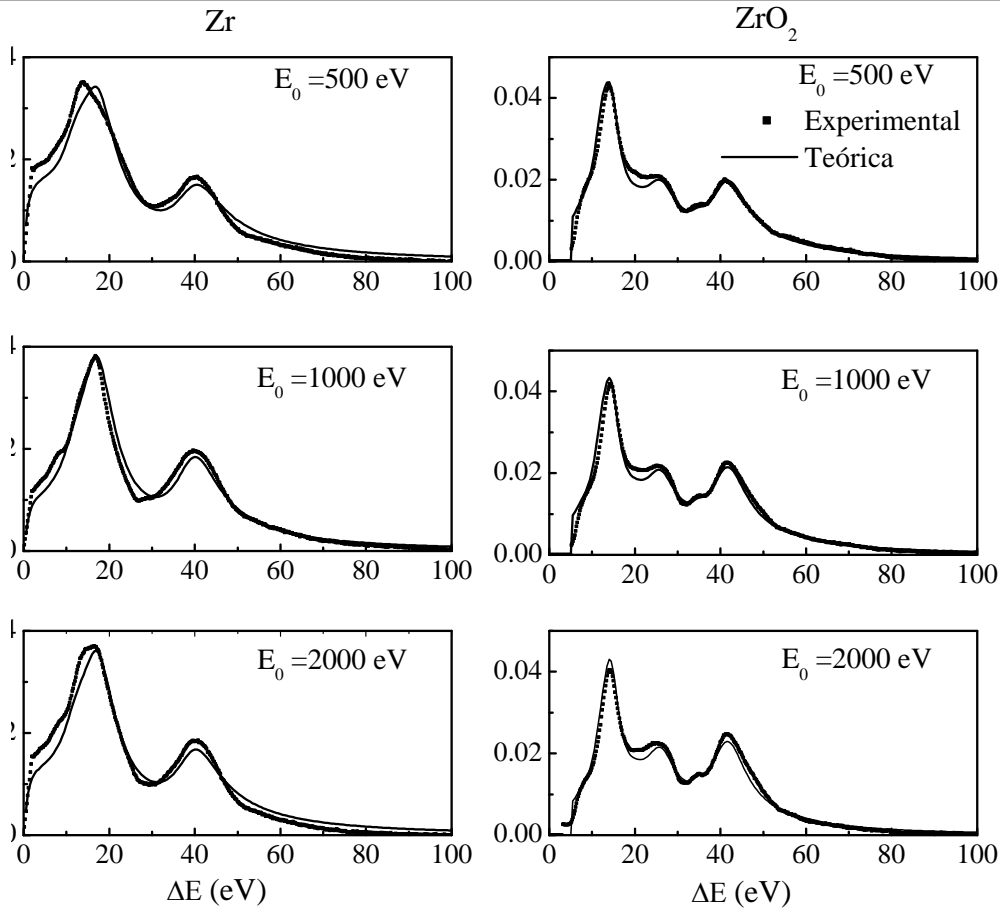


Fig. 30. Sección eficaz de dispersión inelástica experimental (cuadrados) para tres energías primarias (etiquetadas) y sección eficaz de dispersión teórica (líneas) evaluadas usando las ELF's para Zr (izq) y ZrO_2 (derecha), ver Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de los osciladores que modelan las ELF's

	ΔE_{oi} (eV)	A_{oi} (eV ²)	γ_{oi} (eV)
ZrO_2 ($\alpha=0.05$)	8.5	2.0	6
	14.3	71.5	4.3
	20.5	19.8	7
	26	108.5	8
	34.5	10.0	3
	41.5	294.3	9
	57.5	15.7	13
Zr ($\alpha=1$)	8.2	2.2	10
	17.1	215.4	8
	39.5	360.5	10

En la Fig. 31 se grafican los valores de $n(E)$ y $k(E)$ en función de la energía. Las gráficas de la parte superior corresponden a las películas de Zr, y las de la parte inferior a las películas de ZrO_2 . Esta figura muestra una comparación entre los valores determinados mediante REELS, elipsometría y reflectancia especular. También se incluyen las curvas de n y k de la referencia [83]. La ventana de aumento en cada gráfica despliega el intervalo de comparación entre las tres técnicas.

Como se observa en la Fig. 31 (a), las películas de Zr sólo se analizaron por REELS y elipsometría. Los valores de k que se obtuvieron mediante ambas técnicas mostraron valores parecidos, especialmente en el intervalo entre 1 y 3 eV. Para n se obtuvieron valores ligeramente diferentes por cada técnica, pero con una tendencia similar. Se distingue que el Zr tiene un n grande en comparación con el n del óxido (ver Fig. 31 (b)), en especial a energía menor de 2.5 eV ($\lambda > 500$ nm), este comportamiento es típico en los metales [85]. También se observa que el coeficiente de extinción del Zr es mucho mayor al del óxido, en particular a energías menores a 4 eV. En el intervalo de 0 eV a 6 eV, el n del Zr decrece rápidamente de 9.7 a 1.3, y k disminuye de 9.8 a 1.8.

En la Fig. 31 (b), que corresponde a las películas de ZrO_2 , en general se observa que los resultados de las distintas técnicas difieren poco en valor y siguen la misma tendencia. Las curvas de $n(E)$ y $k(E)$ derivadas de reflectancia, que se muestran en esta figura, se obtuvieron a partir de las ecuaciones (Ec.26) y (Ec.27) y los parámetros de la Tabla 7 que pertenecen a la serie P5T4. Las curvas de $n(E)$ y $k(E)$ procedentes de elipsometría, se obtuvieron con las ecuaciones (Ec. 39) y (Ec. 40) y los parámetros de la Tabla 8 correspondientes a la misma serie. Se observa que los resultados de elipsometría y reflectancia son muy parecidos entre ellos, en especial en el intervalo entre 1 eV y 3 eV.

En el intervalo de 0 eV a 6 eV de la Fig. 31 (b), se observa que la variación del índice de refracción del óxido es pequeña en comparación a la variación que se observa en el metal. En el intervalo de 1.65 eV a 3.1 eV, que es aproximadamente la región del visible, el índice de refracción tan sólo varía de 2.18 a 2.25, es por esto que generalmente se considera una propiedad constante en esta región. En el intervalo de 0 eV a 6 eV también se observa que el valor de k de las películas de ZrO_2 , es muy pequeño y constante, aproximadamente de 0.02. El resto de las películas gruesas mostraron resultados parecidos a los que se presentan en esta figura.

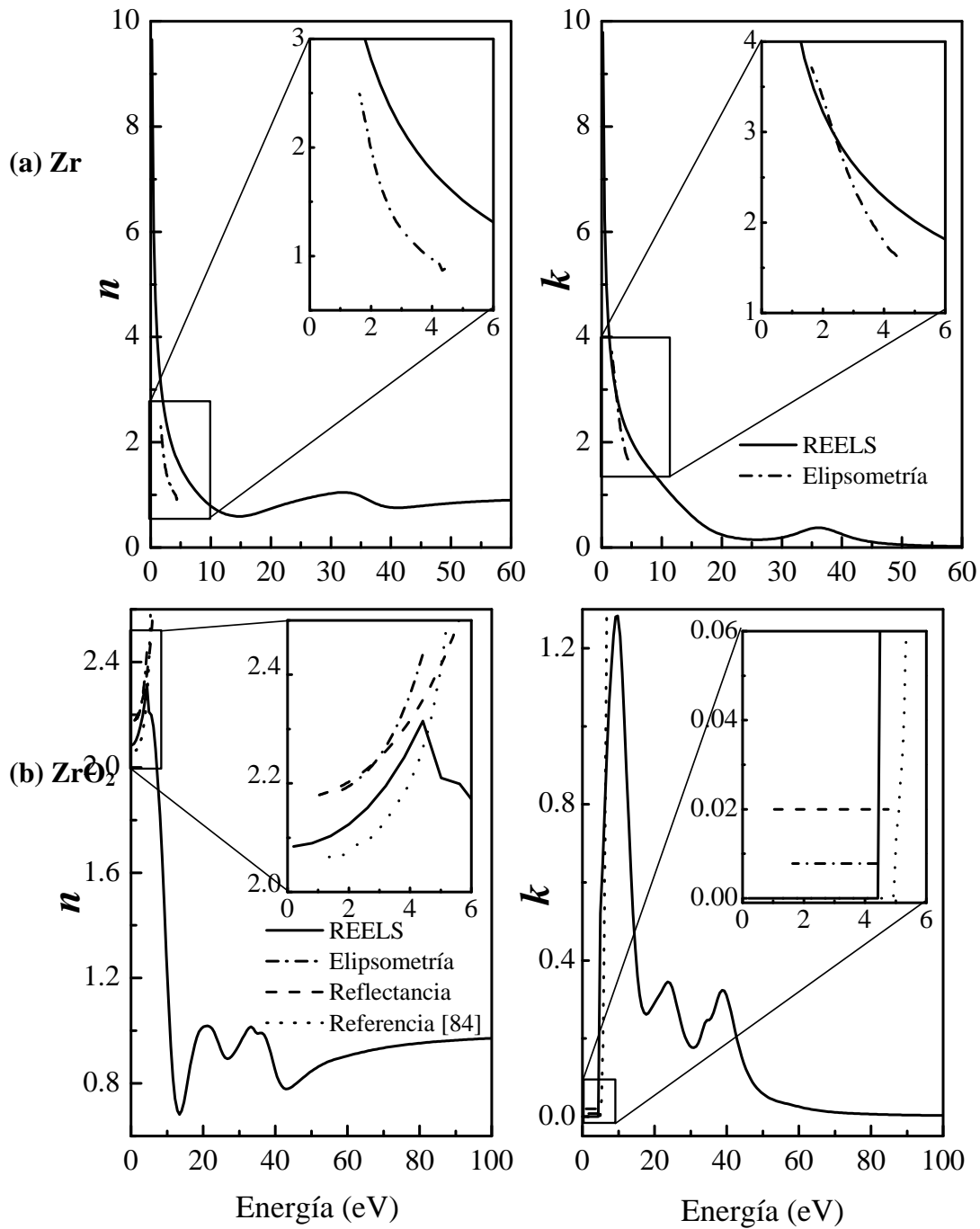


Fig. 31. Índice de refracción y coeficiente de extinción obtenidos por REELS, elipsometría y reflectancia (etiquetados) para películas delgadas de (a) Zr y (b) ZrO_2 .

En los resultados de la caracterización óptica, se observó que la temperatura del sustrato tuvo un pequeño efecto benéfico en el índice de refracción de las películas, pues al aumentar de RT (~25°C) a 600° C se detectó un ligero incremento en su valor, de 2.25 a 2.28 con presión de oxígeno de 1 mTorr, y de 2.22 a 2.26 con presión de 5 mTorr. Por el contrario, el coeficiente de extinción mostró una reducción con el aumento en la temperatura de sustrato, de 0.12 a cero con presión de oxígeno de 1 mTorr, y de 0.03 a 0.01 con presión de 5 mTorr. Ésto pudiera atribuirse a que la mayor temperatura provoca un mejor ordenamiento en el material (cristalinidad) y mayor compactación de la película. Un efecto similar de la temperatura sobre n y k ha sido observado por otros autores [86], incluso en películas de ZrO_2 en las que el tratamiento térmico se realiza post-crecimiento [80, 87].

El efecto de la presión de oxígeno en la cámara de depósito sobre los valores de n y k no es muy claro, sin embargo, de los resultados obtenidos con las presiones trabajadas en este estudio, 1 y 5 mTorr, se observó que el mayor índice de refracción y el menor coeficiente de extinción se obtuvieron con la presión de oxígeno más baja.

Como se puede notar en la Fig. 31, la técnica de REELS permite obtener la función dieléctrica y por ende, las propiedades ópticas de las películas en un amplio intervalo de energía, lo que representa una ventaja sobre las demás técnicas utilizadas en este trabajo, esta discusión se presenta con más detalle en la referencia [88].

5.4. Caracterización Estructural

5.4.1) *Difracción de Rayos X*

En la Fig. 32 se muestra el análisis de difracción de rayos X de la película de zirconio metálico (POT4) crecida a una temperatura de sustrato de 400°C, esta película se usó como referencia para identificar la formación de granos de Zr durante el crecimiento de las películas de ZrO_2 . En la Fig. 32, además de los picos del sustrato de silicio, aparecen picos correspondientes a la estructura hexagonal del zirconio, la presencia de varios picos indica que la película posee una estructura policristalina.

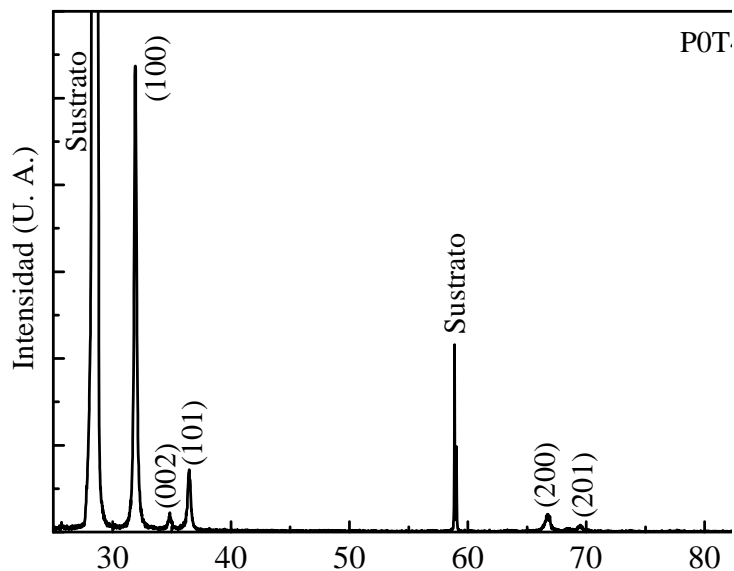
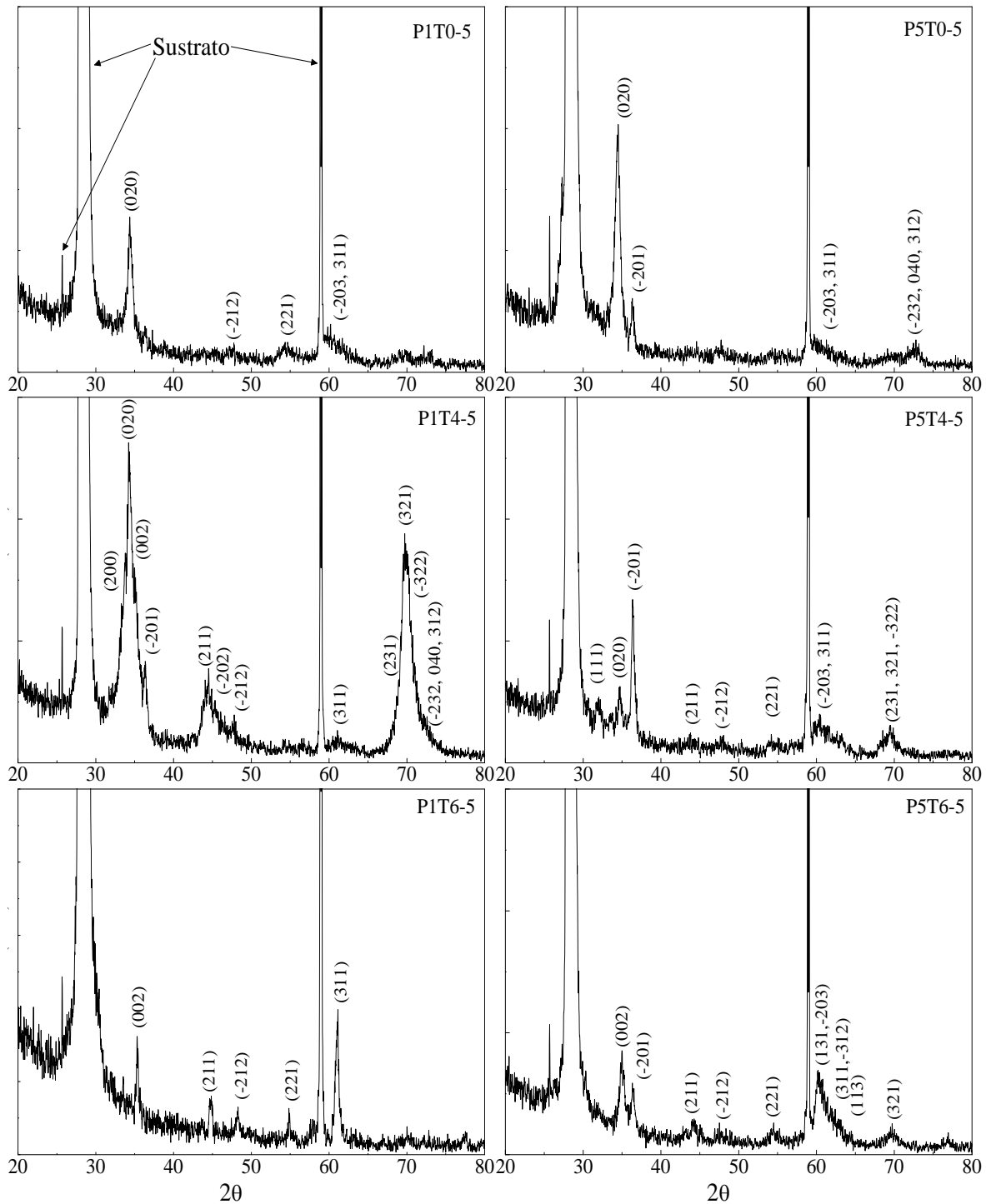


Fig. 32. Difractograma de rayos X de una película de zirconio metálico depositada a una temperatura de sustrato de 400° C.

La Fig. 33 muestra los difractogramas de rayos X de las películas de ZrO_2 depositadas en este estudio. Los difractogramas de la izquierda pertenecen a las películas depositadas con una presión de oxígeno de 1 mTorr, y los de la derecha, a las películas crecidas con presión de oxígeno de 5 mTorr. La temperatura de sustrato durante el depósito corresponde de arriba hacia abajo a: RT (25°C), 400°C y 600°C.

En la Fig. 33, además de los picos del sustrato, se observan picos que corresponden a la estructura monoclinica del ZrO_2 de la tarjeta #37-1484 de la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Debido a que no se utilizaron condiciones críticas de crecimiento, se esperaba la formación de la estructura monoclinica, que es la fase más estable del ZrO_2 en condiciones normales. Resultados similares se reportaron por otros autores que utilizaron distintos métodos para el crecimiento de películas de ZrO_2 (referencias [84,89]).

En la Fig. 33 la presencia de varios picos sugiere una estructura policristalina de las películas. Los picos que se obtuvieron con estas películas son más anchos y de poca intensidad en comparación con los picos de la Fig. 32. No se observa una orientación preferencial clara, sin embargo, se puede notar que para las diferentes condiciones de crecimiento hay una o dos familias de planos cuyo pico es más intenso que el resto, como es el caso de las películas depositadas a temperatura ambiente.

Fig. 33. Difractogramas de rayos X de las películas de ZrO₂ de 40 000 pulsos.

En la Fig. 34 se presenta el análisis de XRD de alta resolución de la película P1T6-5, el cual se realizó en el intervalo de 31° a 57° , con un paso de 0.005° en un lapso de 21.66 horas. En esta figura se pueden identificar fácilmente los picos correspondientes a seis familias de planos de la estructura monoclinica del ZrO_2 . Este análisis confirma la existencia de una única fase cristalina en la película. En la Fig. 34 resalta la naturaleza policristalina de la película, parece que las condiciones de crecimiento favorecieron la orientación del crecimiento de los pequeños cristales en ciertas direcciones.

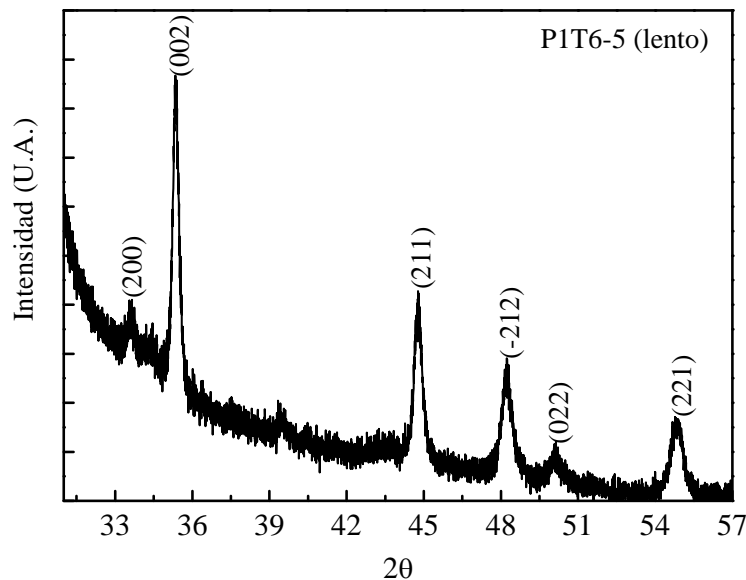


Fig. 34. XRD de alta resolución obtenido con un paso de 0.005° en 21.66 h, de la película P1T6-5 (1 mTorr de O_2 y $600^\circ C$).

5.5. Caracterización Morfológica

En esta sección se muestran los resultados de SEM y AFM de las películas de ZrO_2 , también se muestra el efecto del cambio de geometría del sistema de depósito en la morfología de la superficie de las películas delgadas.

5.5.1) Microscopía Electrónica de Barrido

En la Fig. 35 se muestran las imágenes de SEM de las primeras películas de ZrO_2 , (a) P5T4* y (b) P5T6*, cuyas condiciones de crecimiento se muestran en la Tabla 2. En estas imágenes se observa que las películas poseen una superficie muy irregular, con una gran cantidad de gotas, algo característico del método de depósito ablación láser (PLD).

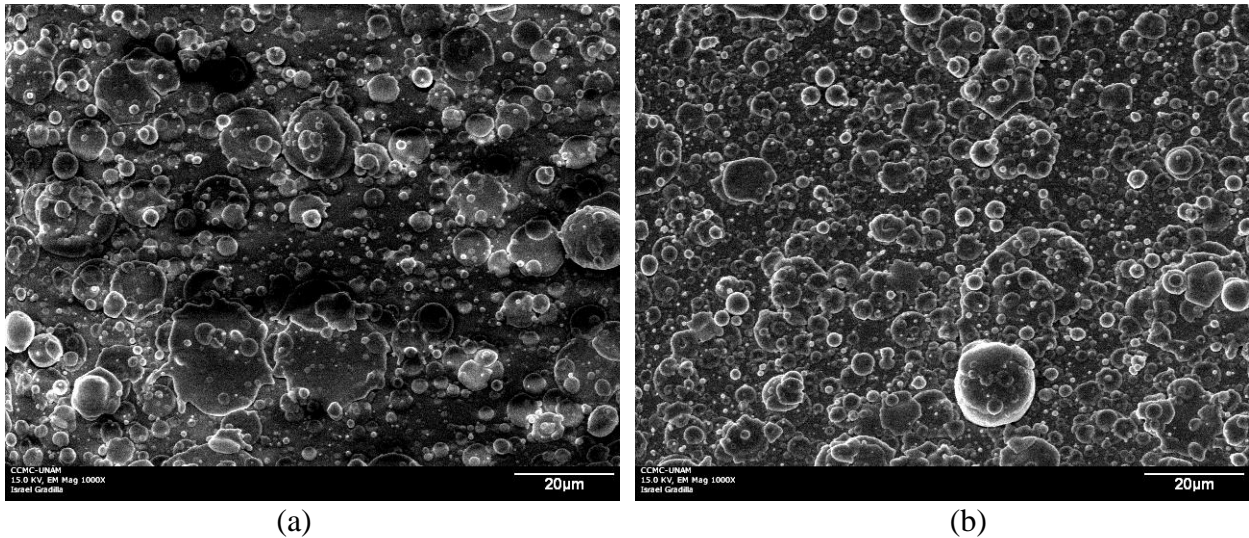


Fig. 35. Imágenes de SEM de la superficie de las películas de ZrO_2 (a) P5T4* y (b) P5T6*.

Para mejorar la topografía de la superficie de las películas se modificaron algunos parámetros de depósito, como la densidad de energía y el área del blanco irradiada por el láser, además se aumentó la frecuencia de pulso. El área irradiada se modificó de aprox. 13 mm^2 a alrededor de 23 mm^2 , mediante un cambio en el enfoque del láser. En la Fig. 36 se muestran imágenes de SEM de las películas depositadas con los nuevos parámetros del láser: 200 mJ, 8 cm fuera de foco y frecuencia de pulso de 10 Hz. En el inciso (a) se muestra la película P1T0-5 y en el inciso (b) la película P6T2. En estas imágenes se observa una importante reducción de gotas en la superficie de las películas, por tanto se puede decir que bajo estas condiciones de depósito el “splashing” casi se elimina. Un comportamiento similar se reportó por otros autores [47, 48].

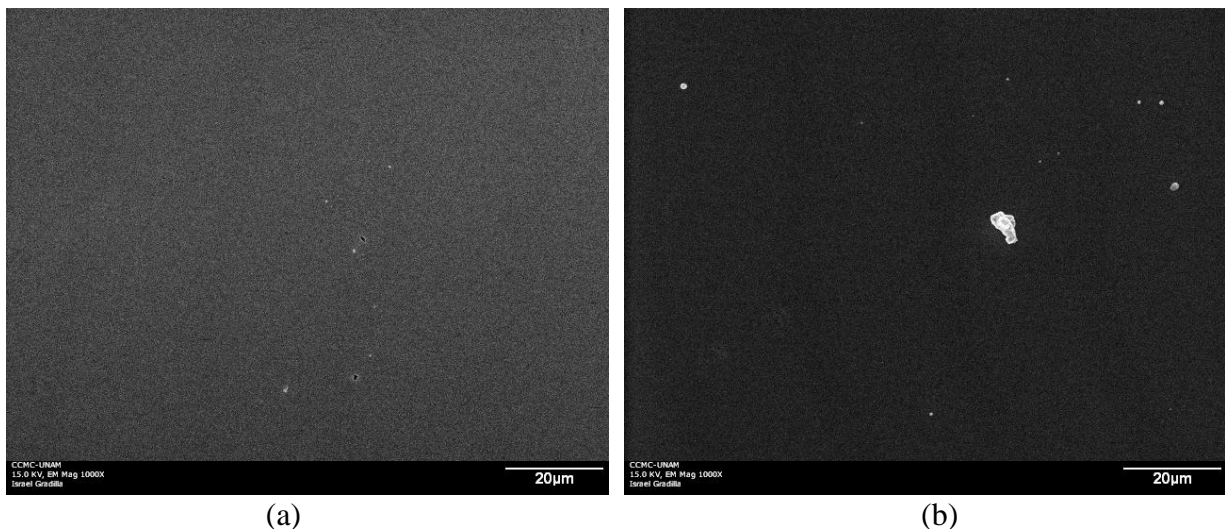


Fig. 36. Imágenes de SEM de la superficie de películas de ZrO_2 crecidas con nuevos parámetros del láser: 200 mJ, 8 cm fuera de foco y frecuencia de pulso de 10 Hz. (a) P1T0-5 y (b) P6T2.

Sin embargo, cuando la superficie del blanco metálico comienza a hacerse más rugosa debido al desgaste ocasionado por el láser, nuevamente se observa la presencia de gotas en la superficie de las películas que se depositan con dicho blanco. Tal es el caso de las películas que se muestran en la Fig. 37, en estas imágenes de SEM se observan gotas grandes y pequeñas en la superficie de las películas (a) P5T4 y (b) P6T6 crecidas con los nuevos parámetros de láser. Es notorio que la cantidad de gotas en la superficie de estas películas es mucho menor que en las primeras películas que se depositaron.

En la Fig. 38 se observa la imagen de SEM de sección transversal de la de película de ZrO_2 P5T6-5. En esta imagen se aprecia una superficie plana, libre de protuberancias ocasionadas por el “splashing”. Esta película, a diferencia de la película depositada bajo las mismas condiciones y temperatura ambiente, mostró un arreglo columnar como se distingue en la Fig. 38. La película aparenta tener un grosor alrededor de 424 nm, que es un valor menor pero comparable con los grosores obtenidos por reflectancia (488 nm) y elipsometría (563 nm).

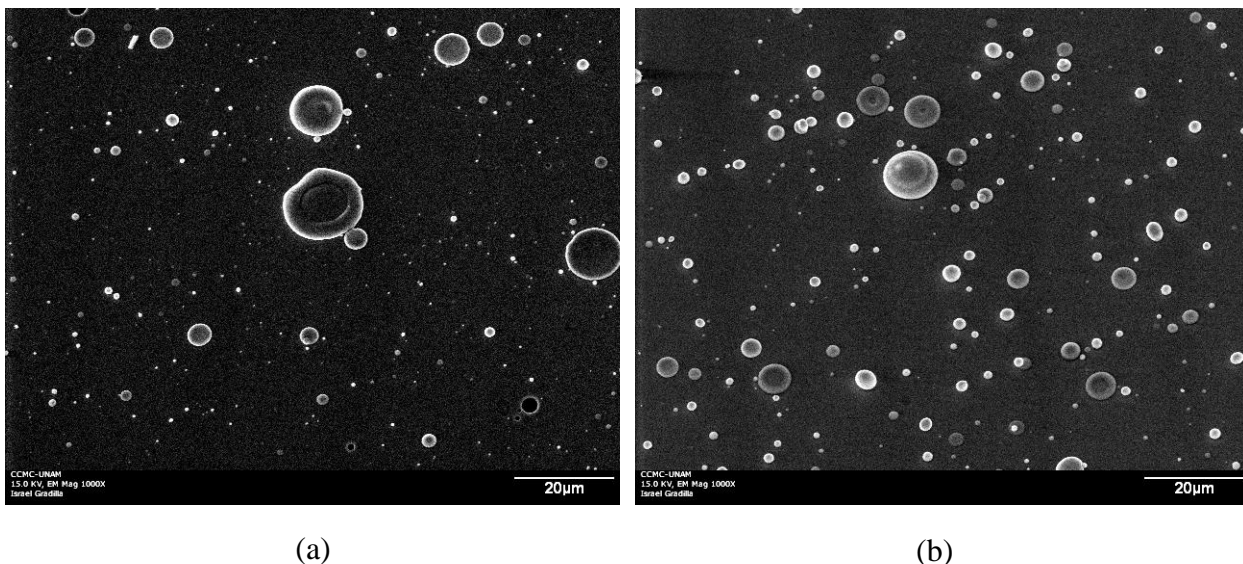


Fig. 37. Imágenes de SEM de la superficie de películas de ZrO_2 depositadas con los nuevos parámetros de láser (a) P5T4 y (b) P6T6.

La aparente diferencia entre estos valores del grosor puede deberse a un error en la medición hecha sobre la fotografía, originado por la perspectiva de la imagen y la calidad de los cortes de la película. Si la película no fue cortada y alineada perfectamente al detector, se introduce cierta

perspectiva en la imagen de la sección transversal, lo que provoca una apariencia menor en el grosor de la película. Por el contrario, un mal corte, es decir, que no es exactamente perpendicular a las caras de la película, puede dar una apariencia mayor al grosor real de la película.

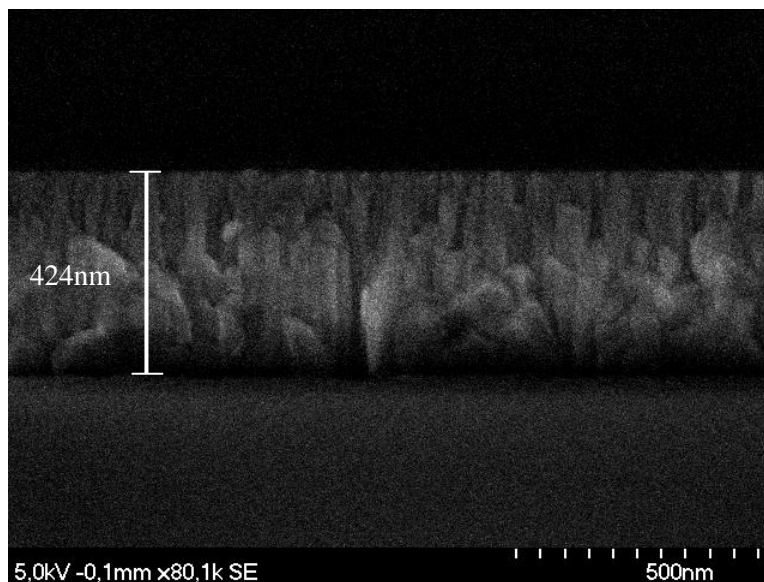


Fig. 38. Imagen de SEM de sección transversal de la película de ZrO_2 P5T6-5.

5.5.2) Estudio del modo de crecimiento a partir de la teoría del escalado dinámico

En el presente trabajo, el estudio del modo de crecimiento de las películas delgadas de ZrO_2 crecidas por ablación láser se realizó con base en la teoría del escalado dinámico. El valor del exponente de crecimiento (β) y del exponente de rugosidad (α) se determinó a partir de las relaciones establecidas por Family y Vicsek [41] para el escalado dinámico y, de la relación de Huo y Schwarzscher [90] para escalado anómalo, utilizando medidas de rugosidad obtenidas por AFM. Para este estudio sólo se seleccionaron las dos condiciones de crecimiento más representativas. Según los resultados de las distintas técnicas de caracterización utilizadas en el presente estudio, una pequeña diferencia de presión de oxígeno durante el crecimiento, de 1 a 5 mTorr, no tiene un efecto significativo en las propiedades de las películas, sin embargo la temperatura del sustrato sí lo tiene. Por este motivo las condiciones de crecimiento seleccionadas

fueron: presión de oxígeno de 5 mTorr y temperaturas de sustrato de RT (~ 25°C) y de 600°C, las cuales corresponden a las series P5T0 y P5T6.

En la Fig. 39 se muestra la representación en dos y tres dimensiones (2D y 3D) de las imágenes de AFM adquiridas con escala de 5 μm x 5 μm de la serie de películas P5T0 con distintos grosores. En estas imágenes se aprecia una estructura tipo granular, la cual se define mejor en las películas de mayor grosor.

El valor de σ que se obtuvo para cada película de la serie P5T0 se muestra en la esquina superior derecha de cada gráfica de 3D de la Fig. 39. Para que el valor de σ calculado se considere representativo de las variaciones de altura de una superficie, es necesario que la distribución de alturas de dicha superficie tenga una forma gaussiana. Tal es el caso de las superficies mostradas en la Fig. 39, pues su distribución de alturas tiene una forma muy similar a una gaussiana como se puede observar en la Fig. 40. Por lo tanto el valor de σ calculado para cada una de estas figuras puede considerarse representativo de la variación de altura en su superficie.

En las imágenes de la Fig. 39 se percibe el aumento en la rugosidad de la superficie conforme aumenta el número de pulsos, que equivale a un mayor grosor o un mayor tiempo de crecimiento. Este aumento en la rugosidad resulta más evidente en los perfiles de línea que se muestran en la Fig. 41, los cuales pertenecen a las cinco superficies mostradas en la Fig. 39. En estas gráficas se mantiene la misma escala tanto en el eje x como en el eje y con el fin de mostrar la diferencia entre los perfiles de línea de cada superficie.

En la Fig. 41 es evidente el aumento en la rugosidad de la superficie conforme avanza el proceso de depósito. No obstante, el cambio en la forma y altura en los primeros tres perfiles no es tan prominente como se observa en los perfiles de 2000 s y 4000 s de depósito, P5T0-4 y P5T0-5, en los que se observa un incremento en las irregularidades de la superficie.

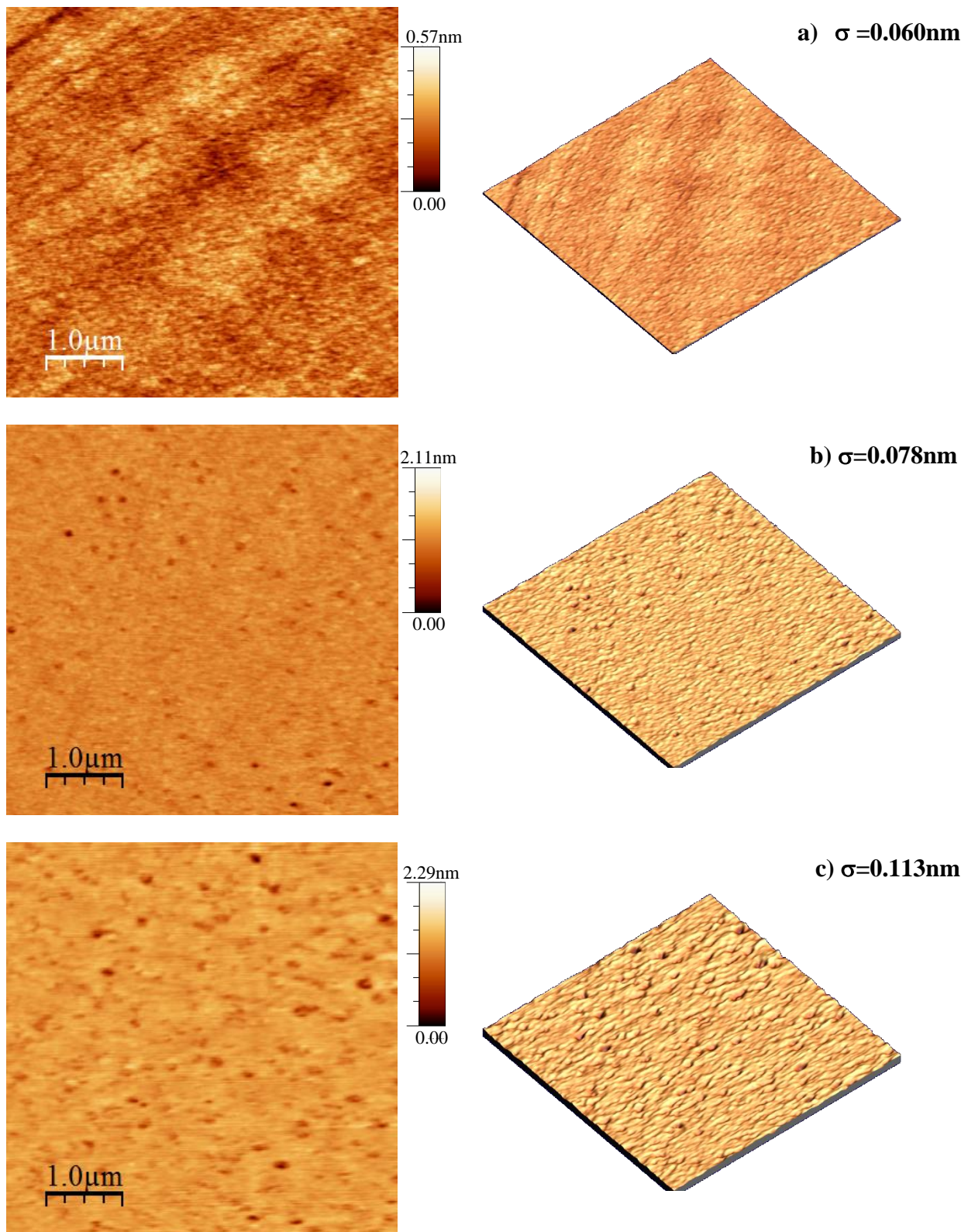


Fig. 39. Continúa

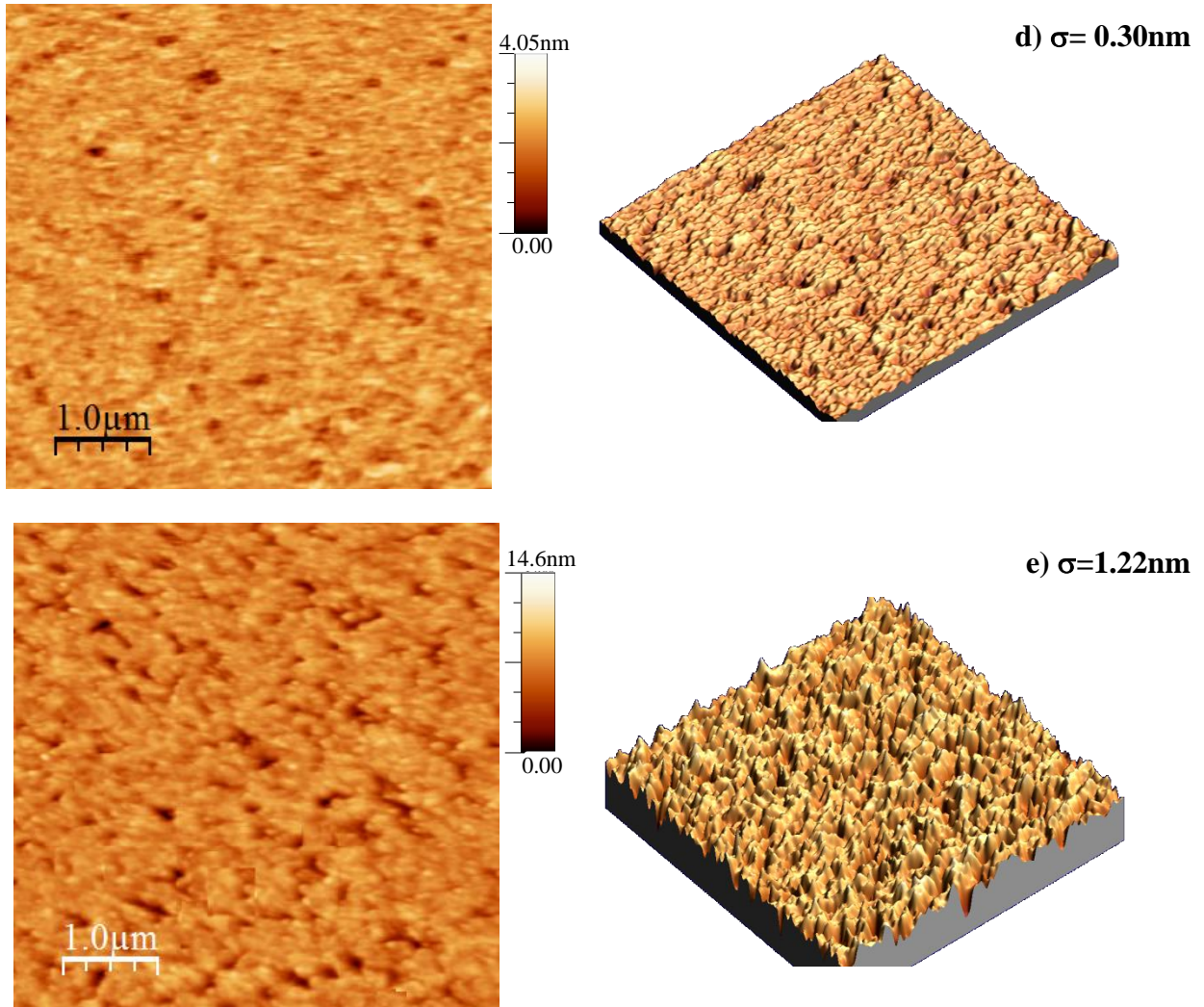


Fig. 39. Representación en 2D y 3D de imágenes de AFM con escala de $5\mu\text{m}$ de las películas de ZrO_2 de la serie P5T0 con diferente grosor: a) 2500, b) 5000, c) 10 000, d) 20 000 y e) 40 000 pulsos.

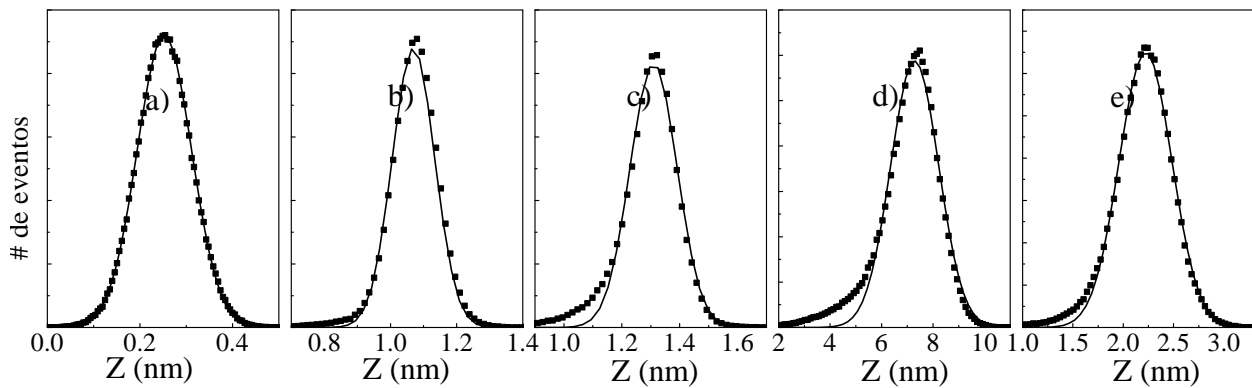


Fig. 40. Distribución de altura de las películas a) P5T0-1, b) P5T0-2, c) P5T0-3, d) P5T0-4 y e) P5T0-5.

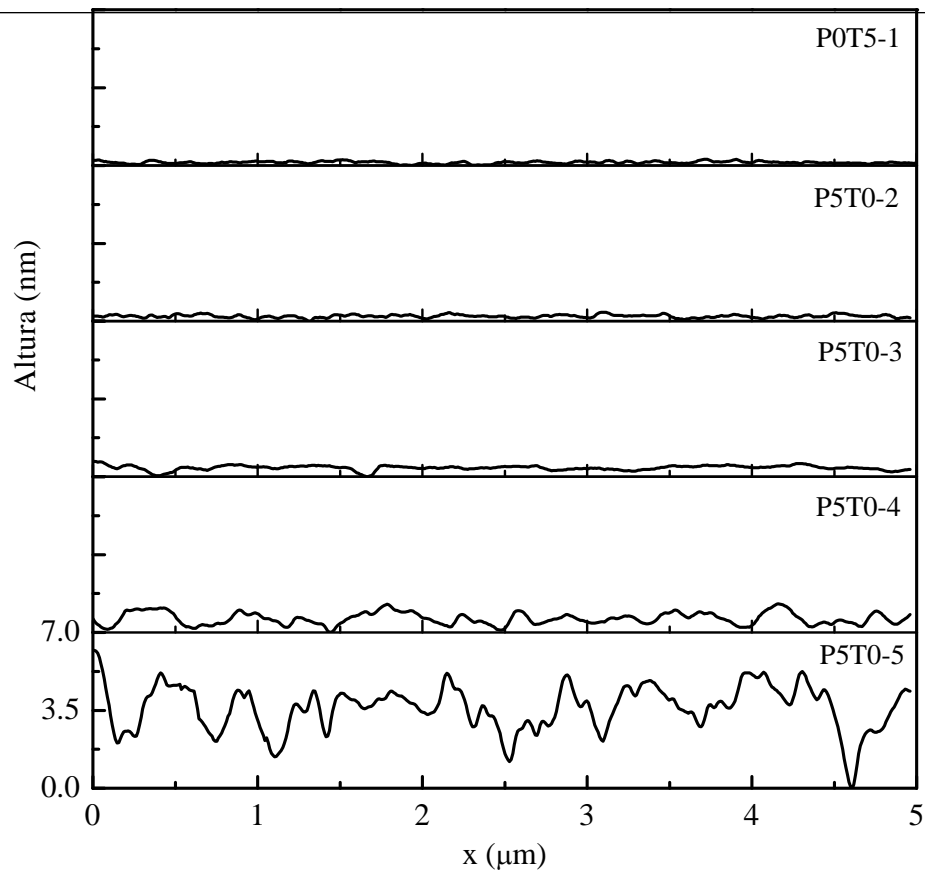


Fig. 41. Perfiles de línea de las cinco películas de diferente grosor que forman la serie P5T0. En las cinco gráficas se usa la misma escala tanto en x como en y para su comparación.

El exponente de crecimiento β se obtuvo graficando los valores de σ calculados para cierta escala (L), en función del número de pulsos o tiempo de depósito. En la Fig. 42 se muestra la gráfica σ contra t para dos escalas distintas, $L=5\ \mu\text{m}$ y $L=200\ \text{nm}$. En esta figura se observa claramente que los datos de ambas escalas presentan dos regiones con diferente pendiente, lo que pudiera atribuirse a la participación de dos combinaciones distintas de mecanismos que contribuyen al crecimiento de la superficie.

En la Fig. 42 se observa que para el intervalo de tiempo de depósito utilizado en este trabajo, no se alcanza una saturación en la rugosidad, es decir, que no se observa una región plana de pendiente cero. Esto tal vez indica que se requiere un tiempo de depósito mayor para obtener la saturación del valor de la rugosidad o puede ser el primer indicio de un comportamiento “anómalo” en el crecimiento de las películas. Por otro lado, la variación de σ con el tiempo de crecimiento que se observa en la escala pequeña, $L=200\ \text{nm}$ ($L \ll L_c$), sí es un indicativo

contundente de un escalado anómalo, ya que esta variación viola las relaciones establecidas en la teoría del escalado dinámico. Según esta teoría, a escalas pequeñas ($L \ll L_c$) o tiempo infinito ($t \gg t_x$), se espera que la variación en la rugosidad sea despreciable ($f(u) = \text{constante}$ para $u \gg 1$, donde $u = t/L^z$ ó $u = t/t_x$) [41].

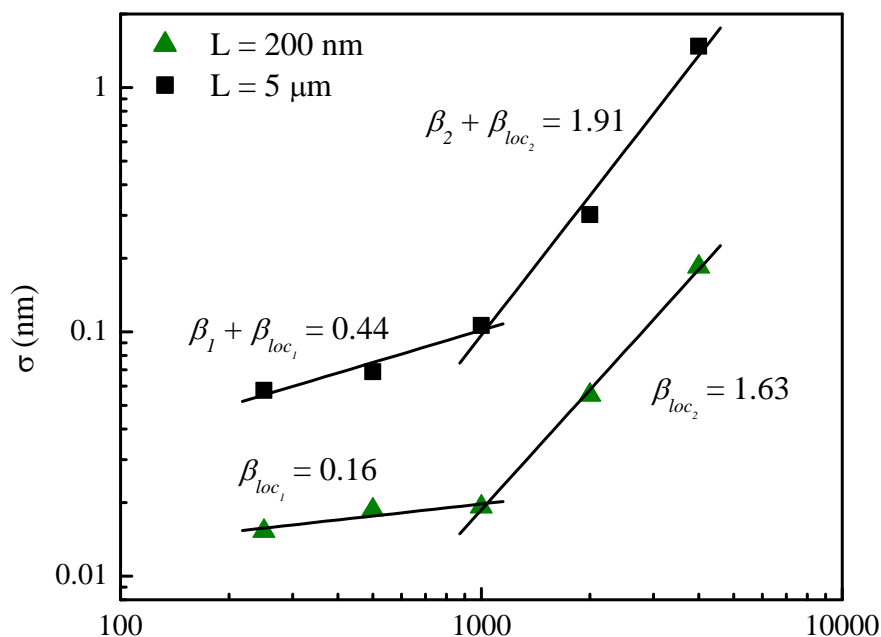


Fig. 42. Evolución de la rugosidad σ en función del tiempo de depósito, calculada a partir de imágenes de AFM de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de películas de la serie P5T0. Los triángulos representan el σ calculado con imágenes de 200 nm x 200 nm.

Este comportamiento anómalo ya ha sido reportado por otros autores para distintos sistemas de depósito y diferentes materiales [75, 76, 77]. Este régimen se caracteriza por tener valores de $\alpha \geq 1$ y generalmente $\beta > 0.5$, estos valores grandes del exponente de rugosidad y del exponente de crecimiento se atribuyen a la falta de un balance entre los procesos de que originan las asperezas y los procesos que relajan o alisan la superficie. Entre los mecanismos no locales que provocan un escalado anómalo se encuentra el sombreado geométrico, el efecto de borde de escalón y la inestabilidad difusional, entre otras [91].

Las características propias del sistema de depósito por PLD, como es la incidencia aleatoria y no normal de las especies que inciden en la superficie del sustrato, provenientes de la distribución angular en la pluma del láser, hacen suponer que el mecanismo no local que afecta el crecimiento

de las películas se puede explicar por el efecto del sombreado geométrico, el cual se describe en la sección 4.7. En la literatura se reporta que este efecto no local desestabiliza el proceso de crecimiento y provoca un escalado anómalo de la evolución de la rugosidad de la superficie, lo que da origen a valores grandes de β [91,92,93]. Al parecer, el efecto del sombreado promueve la formación de una estructura tipo columnar [94], ya que a mayor tiempo de depósito las pequeñas columnas formadas aleatoriamente en las primeras etapas del crecimiento, tienen una probabilidad de recibir partículas nuevas provenientes de todas direcciones, mayor que la probabilidad que tienen los valles formados entre las columnas, por lo tanto, el crecimiento vertical de las columnas es superior al de los valles. Este crecimiento columnar promovido por el efecto del sombreado concuerda con el crecimiento que se observa en la imagen de SEM de sección transversal de la Fig. 38.

Aunque este sistema cumple ciertas reglas de escalado, es claro que no se satisface la relación de Family-Vicsek. No obstante, los valores de los coeficientes α y β pueden ser utilizados para estudiar la naturaleza auto-afín de la superficie y obtener una estimación de las características microestructurales de la superficie [76].

Algunos autores como Huo *et al.* [90] y Hasan *et al.* [75] propusieron ecuaciones para describir el escalado anómalo, éstas se basan en la rugosidad local de la superficie, que es la rugosidad medida a escalas mucho menores que la longitud crítica ($L \ll L_c$). En dichas relaciones σ ya no es independiente del tiempo a escalas pequeñas, sino que depende de ambos, L y t , en forma de ley de potencia:

$$\sigma(l,t) = l^H t^{\beta_{loc}} f\left(\frac{t}{l^z}\right) \quad (\text{Ec. 41})$$

en esta ecuación L se reemplaza por l para diferenciarla de la ecuación del escalado dinámico (Ec. 36) y enfatizar que se trata de escalas $l \ll L_c$, H es el coeficiente de Hurst que equivale a α , β_{loc} es el valor de β local que caracteriza el crecimiento de la rugosidad en función de t para escalas $\ll L_c$, y $z=H/\beta$. En este régimen $\sigma(l,t) \sim t^{\beta_{loc}} l^H$ para escalas $l \ll L_c$ ó $t \ll t_x$ y para escalas $l \gg L_c$ ó $t \gg t_x$, $\sigma(l,t) \sim t^{\beta + \beta_{loc}}$ donde $\beta_{global} = \beta + \beta_{loc}$. En la Fig. 42 se muestran los valores de β_{loc} que se obtuvieron para las dos regiones en la escala pequeña ($l=200$ nm), $\beta_{loc1} = 0.16$ y $\beta_{loc2} = 1.63$, y para $L=5$ μm ($l \gg L_c$) se obtuvieron valores de $\beta_{global1} = 0.44$ y $\beta_{global2} = 1.91$. El valor de $\beta_{global1}$ calculado para la primera región es de 0.44, menor al exponente de crecimiento $\beta = 0.5$

característico de un régimen de depósito aleatorio [71]. La diferencia entre el valor de estos exponentes puede deberse a la participación de un mecanismo de suavizado de la superficie durante el proceso de crecimiento, el cual compite con el mecanismo que genera la rugosidad. La combinación de estos mecanismos provoca la disminución del valor de β en comparación al valor característico de un depósito completamente aleatorio [77, 95]. Sin embargo, a partir de cierto tiempo de depósito mayor a $t = 1000$ s, aparentemente se rompe el balance entre estos mecanismos de crecimiento y comienza a predominar el mecanismo que genera la rugosidad de la superficie, originando un valor de $\beta_{global2} = 1.91$, mucho mayor a los exponentes de crecimiento que caracterizan los modelos de la Tabla 1.

El coeficiente de rugosidad α , que en la (Ec. 41) se denota como H , se determinó a partir de las imágenes de AFM mostradas en la Fig. 39. Estas imágenes se fraccionaron en imágenes de escala menor y se calculó el σ para cada escala. A partir de la colección de estos valores de σ se obtuvo la curva de evolución de la rugosidad en función de la escala de medida (L), para determinado grosor o número de pulsos, tal como se muestra en la figura Fig. 43. En esta figura se presenta la evolución de la rugosidad de la superficie de las películas de ZrO_2 de la serie P5T0, en función de la escala de observación para distintos tiempos de depósito. El valor del exponente α se obtiene a partir de la pendiente del ajuste lineal en las zonas rectas de la gráfica.

En la Fig. 43 se observa que los datos se distribuyen aproximadamente en dos zonas de pendiente distinta: $\alpha_1 = 1.1$ y $\alpha_2 = 0.22$. Estas dos pendientes sugieren que distintos mecanismos tienen relevancia a distintas escalas, lo cual tiene sentido si se relaciona con distancias comparables al tamaño de grano u otra característica de la morfología de la superficie. La longitud crítica a la cual se observa el cambio de pendiente, $L_c \sim 890$ nm, es la distancia que se puede relacionar con el tamaño de grano o el grosor de columna en el caso de una estructura columnar.

En la Fig. 44 se muestran los datos de rugosidad reescalados según la (Ec. 41) para escalado anómalo, propuesta por Huo *et al*, con $\beta_{loc1} = 0.16$ y $H = \alpha_1 = 1.1$. En esta figura se observa que los datos de los primeros tiempos de depósito sí se colapsan en una sola curva, sin embargo, para tiempo de depósito mayor a 1000 s se observa que esta relación no se cumple, pues los datos se alejan de la curva de la relación de escalado.

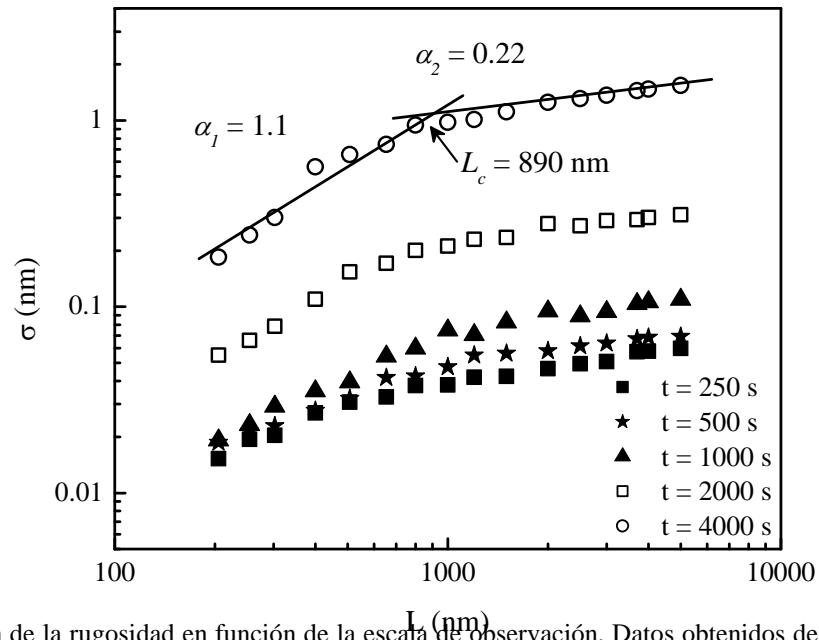


Fig. 43. Evolución de la rugosidad en función de la escala de observación. Datos obtenidos de las películas de ZrO_2 con distintos tiempos de depósito: 250 s, 500 s, 1000 s, 2000 s y 4000 s.

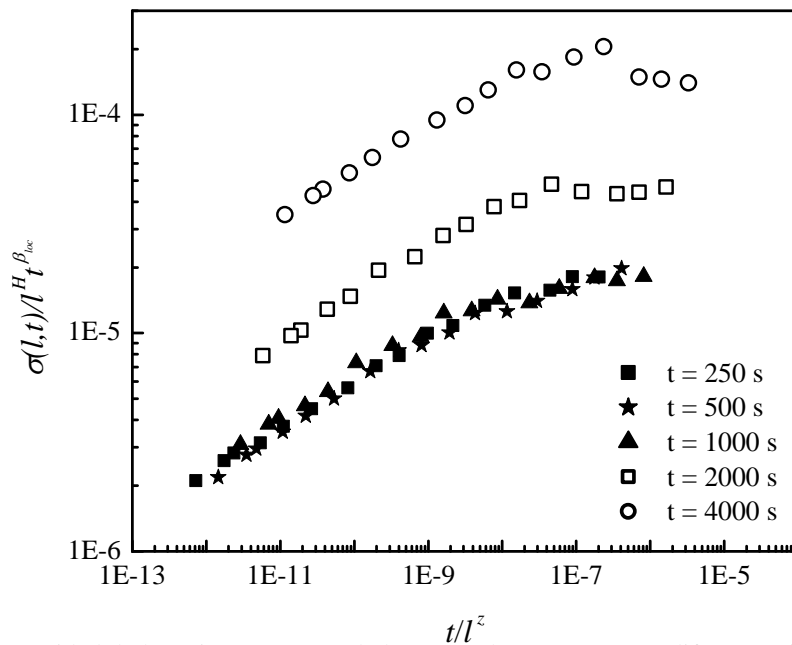


Fig. 44. Datos de rugosidad de la serie P5T0 reescalados según la (Ec. 41), para diferentes tiempos de depósito: 250 s, 500 s, 1000 s, 2000 s y 4 000s.

En la Fig. 45 se muestran las imágenes de AFM de la serie de películas P5T6, estas imágenes se adquirieron con escala de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ y se ilustran en 2D y 3D. En ellas se aprecia una estructura tipo granular parecida a la que se observó en las películas de la serie P5T0, pero menos definida, es decir, que la superficie de las películas de esta serie parece ser más suave que las de la serie P5T0. El valor de σ calculado para cada película de la serie P5T6 se muestra en la esquina superior derecha de cada gráfica 3D de la Fig. 45. La distribución de alturas obtenida para estas películas se muestra en la Fig. 46, en esta figura se observa que todas las películas tienen una distribución de alturas de forma gaussiana y por tanto, los valores de σ calculados se pueden considerar representativos de la variación de altura en su superficie.

La Fig. 47 muestra los perfiles de línea característicos de las superficies que se muestran en la Fig. 45. En las gráficas se mantiene la misma escala en x y en y para mostrar la comparación entre los perfiles. En esta imagen es notorio el aumento de la rugosidad de la superficie conforme aumenta el tiempo de crecimiento, y por tanto el grosor de la película. De forma similar que en la serie P5T0 (Fig. 41), a medida que aumenta el número de pulsos depositados se observa un incremento en las irregularidades de la superficie, pero el aumento en esta serie, P5T6, es más gradual y con menor rugosidad comparado con el de la serie P5T0.

La variación de σ en función del tiempo de crecimiento para la serie P5T6 se grafica en la Fig. 48. Para estas condiciones de depósito también se observó un comportamiento anómalo en la dinámica de crecimiento de la rugosidad de la superficie. De forma análoga a la serie P5T0, el comportamiento de las curvas de la Fig. 48 se puede aproximar a dos regiones de pendiente distinta, en ambas escalas. En la primera región se tiene un $\beta_{loc1} = 0.44$ para $l=200$ nm y un $\beta_{global1} = 0.53$ para $L=5 \mu\text{m}$. Estos valores son mayores a los de la región de β_{loc1} y $\beta_{global1}$ de la serie P5T0, lo cual concuerda con la tendencia que se observa en las figuras Fig. 41 y Fig. 47, ya que en Fig. 41, que corresponde a la serie P5T0, se percibe una diferencia pequeña entre los perfiles de línea de los primeros tiempos de crecimiento, y en cambio en la Fig. 47, de la serie P5T6, el crecimiento de los perfiles de línea es más notorio y gradual.

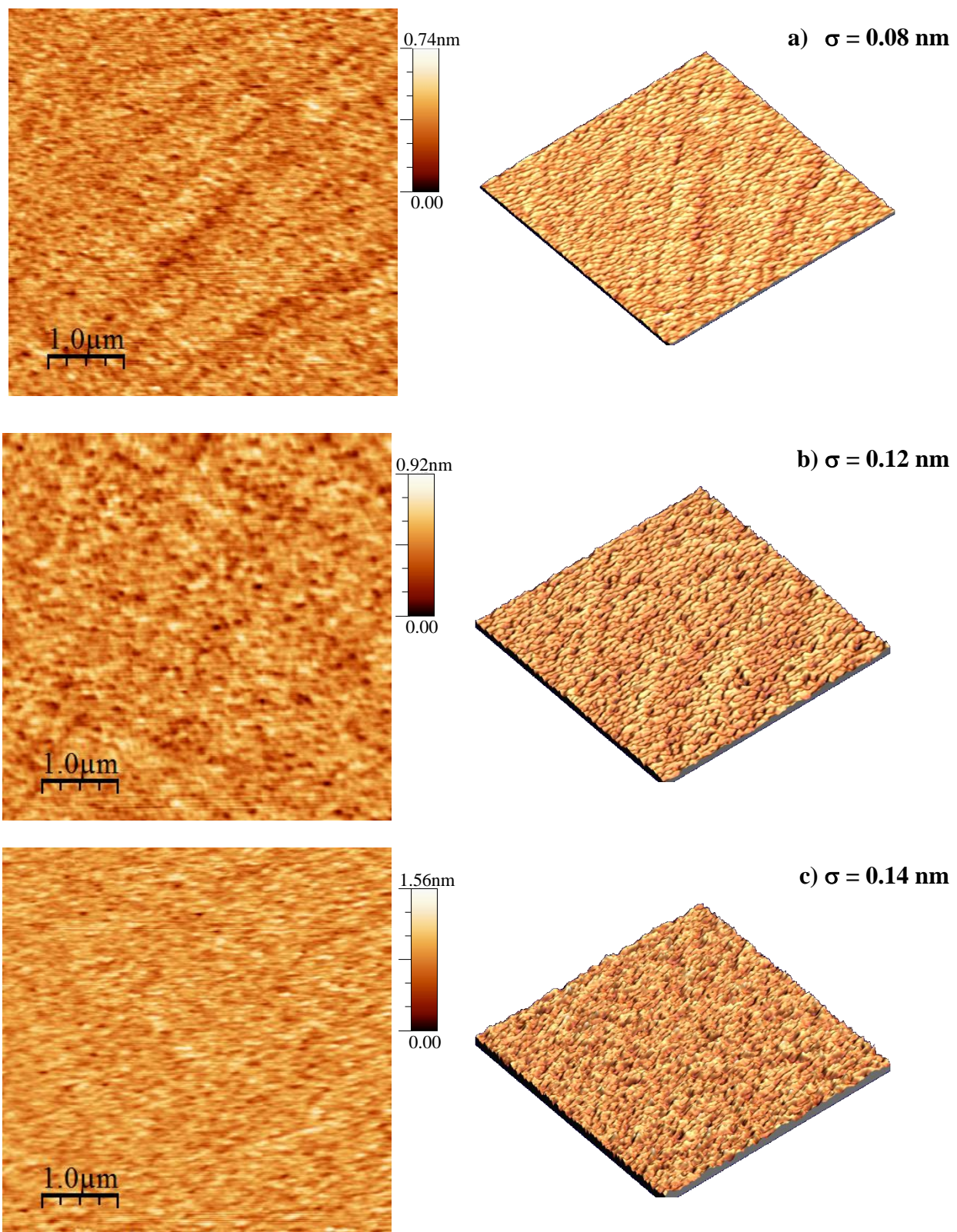


Fig. 45. Continúa

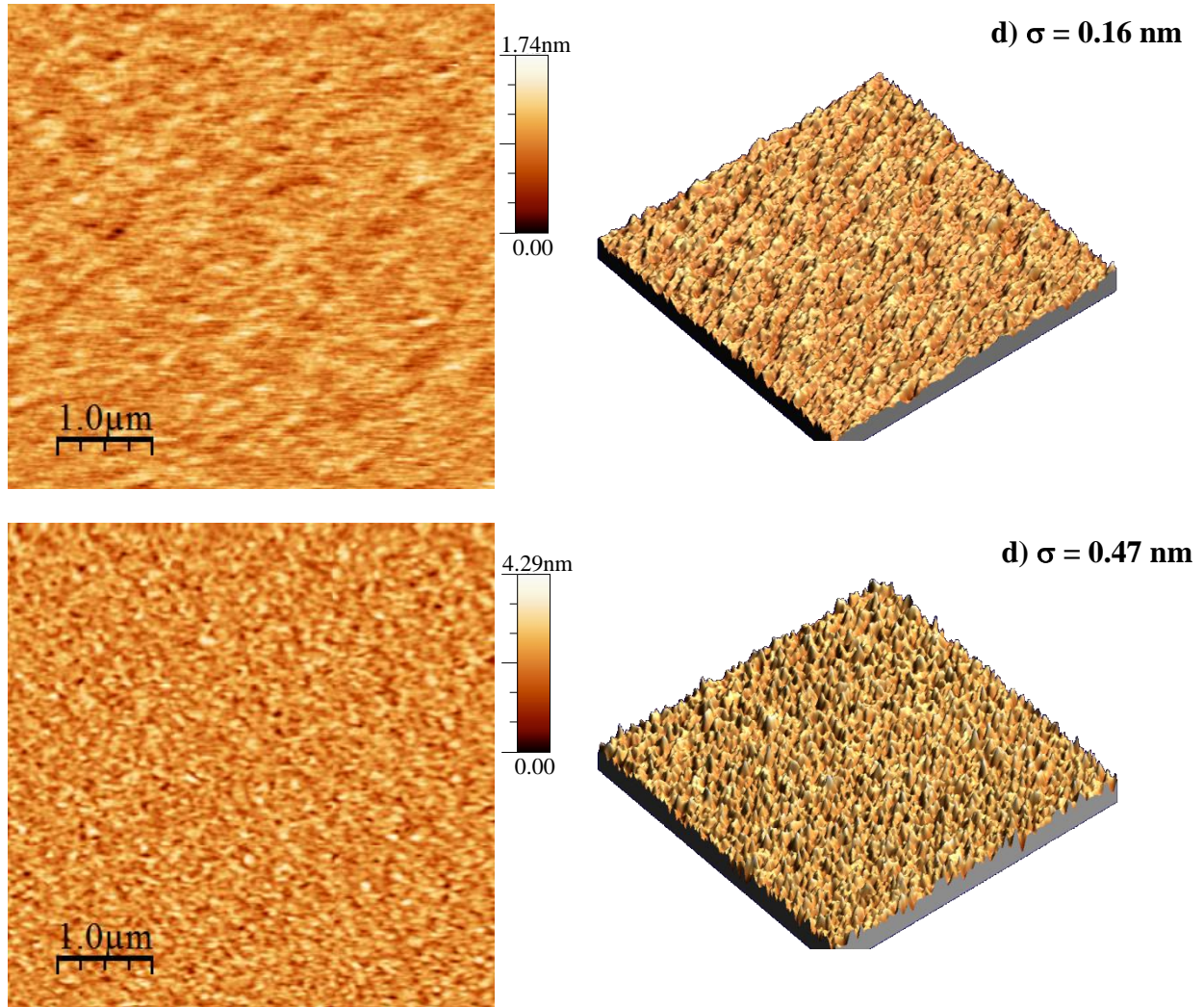


Fig. 45. Representación en 2D y 3D de imágenes de AFM con escala de $5 \mu\text{m}$ de las películas de ZrO_2 de la serie P5T6 (5 mTorr de oxígeno y 600°C) con diferente grosor: a) 2500, b) 5000, c) 10 000, d) 20 000 y e) 40 000 pulsos.

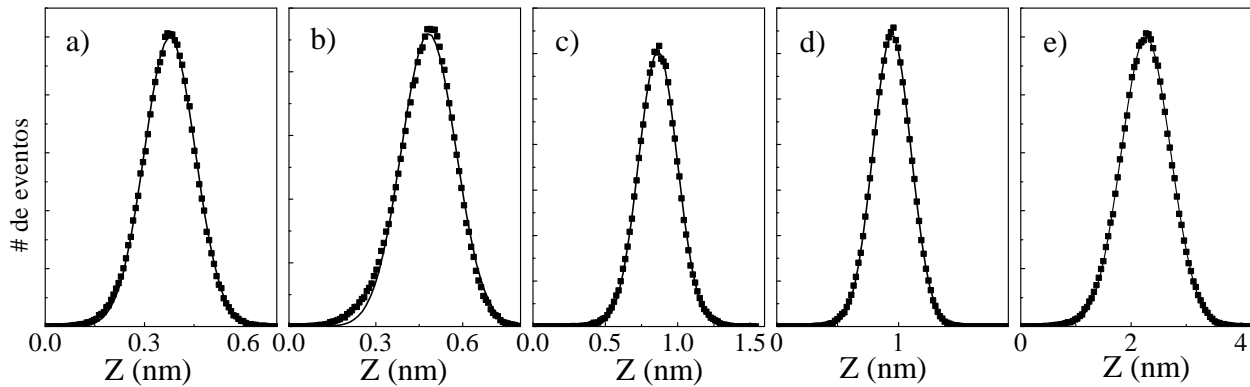


Fig. 46. Distribución de altura de las películas a) P5T6-1, b) P5T6-2, c) P5T6-3, d) P5T6-4 y e) P5T6-5.

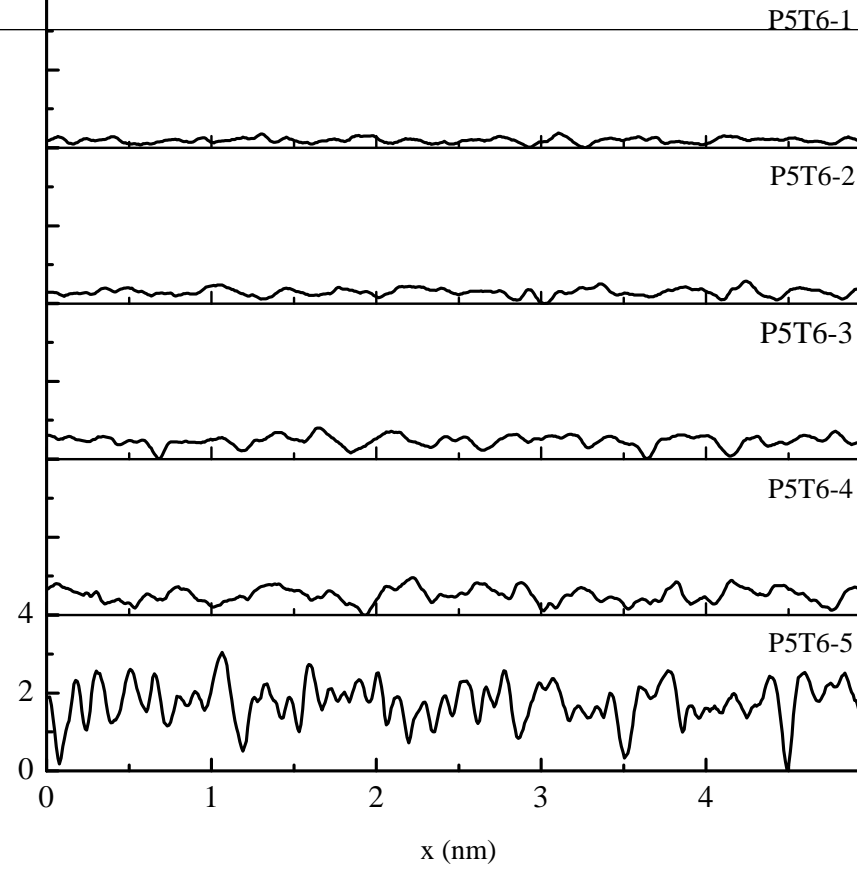


Fig. 47. Perfiles de línea de las cinco películas de diferente grosor que forman la serie P5T6. En todas las gráficas se usa la misma escala en x y en y para fines de comparación.

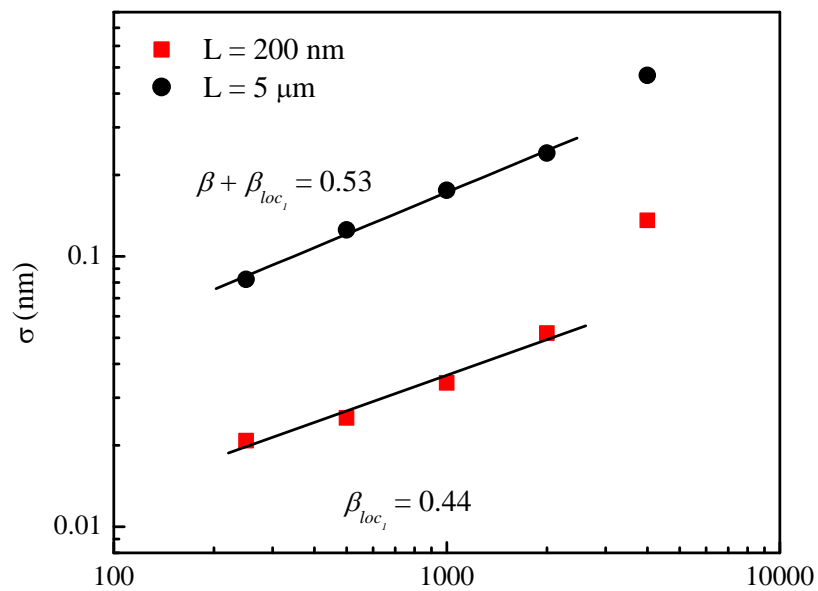


Fig. 48. Evolución de la rugosidad (σ) en función del tiempo de depósito, calculada a partir de imágenes de AFM de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ de películas de la serie P5T6.

En la Fig. 49 se ilustra la evolución de σ en función de la escala de observación L para distintos tiempos de depósito de las películas de la serie P5T6. El valor de α que se obtuvo para estos datos fue de 0.87, menor al que se obtuvo para la serie P5T0. Esta diferencia pudiera atribuirse al efecto de la temperatura de sustrato, que promueve el suavizamiento de la superficie mediante el mecanismo de difusión superficial de las partículas sobre el sustrato.

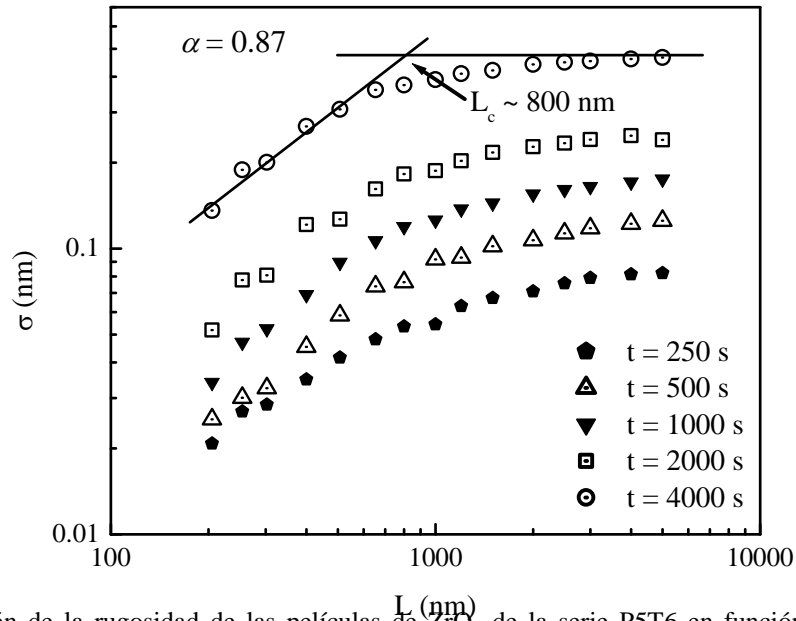


Fig. 49. Evolución de la rugosidad de las películas de ZrO_2 de la serie P5T6 en función de la escala de observación. Se muestran las curvas de los cinco tiempos de depósito indicados con el tipo de figura.

La longitud crítica a partir de la cual la rugosidad se satura, es decir cuando la rugosidad ya no varía significativamente, es de $L_c \sim 800$ nm, esta distancia se conoce como longitud de correlación del sistema [71]. La existencia de una correlación sobre la superficie implica que sitios distintos de la superficie no son completamente independientes unos de otros, sino que dependen de los sitios vecinos; por ejemplo, la altura de un sitio depende de la altura de los sitios cercanos a éste. Ésto se debe, al igual que un crecimiento balístico [71], cuando las partículas llegan a la superficie se adhieren al primer sitio que encuentran a su paso y por lo tanto, la altura de esta nueva partícula será similar ó superior a la altura de sus sitios vecinos. Es así como el material depositado se esparce de forma lateral, ya que la próxima partícula depositada alrededor de ésta también tendrá una altura similar ó superior a la de los vecinos. La distancia a la que dos sitios dejan de estar correlacionados, es decir, la distancia máxima a la que un sitio depende de otro es lo que se conoce como longitud de correlación, de forma tal que dos puntos separados por una

distancia mayor a esta longitud crítica son estadísticamente independientes. Aunque el proceso de crecimiento sea local, el crecimiento lateral provocado por la correlación de la superficie hace que la información de la altura se esparza de forma global en todo el sistema. Cuando la longitud de correlación alcanza la longitud del sistema significa que toda superficie está correlacionada y ésto se refleja en la saturación de σ [71].

En la Fig. 50 se muestran los datos de rugosidad de la serie P5T6 reescalados según la (Ec. 41), con los exponentes $\beta_{loc1} = 0.44$ y $H = \alpha_l = 0.87$. Aunque se observa que la mayoría de los datos se colapsan en una sola curva, la relación de escalado no describe la totalidad del experimento. Este resultado sumado al de la Fig. 44, indica que esta relación de escalado de la (Ec. 41) tampoco describe el crecimiento de las superficies obtenidas por ablación láser con las condiciones utilizadas. Para representar este crecimiento, lo más adecuado es crear una función de escalado particular, que considere los factores más representativos de este sistema de crecimiento.

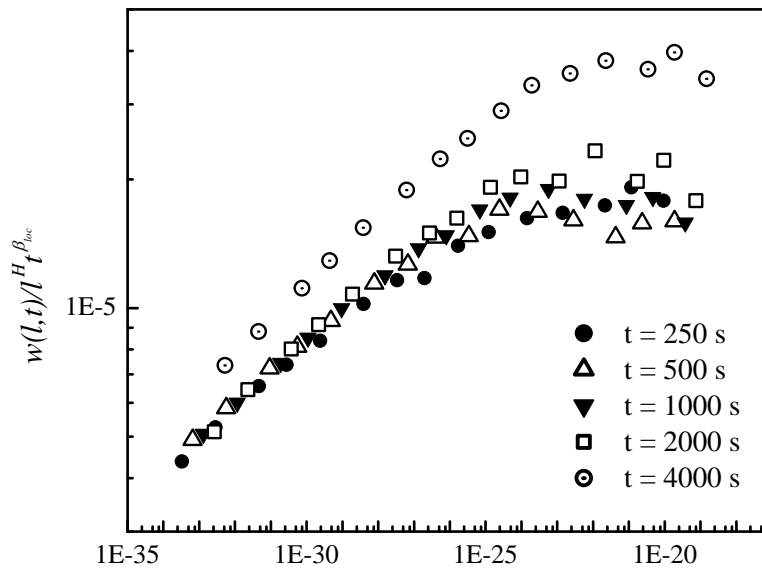


Fig. 50. Datos de rugosidad de la serie P5T6 reescalados según la ecuación (Ec. 41), para diferentes tiempos de depósito: 250 s, 500 s, 1000 s, 2000 s y 4 000s.

En general, en el análisis de la evolución de la rugosidad en función de L , se observa que el valor del exponente de rugosidad estimado para la serie P5T6 ($\alpha = 0.87$), es menor que el estimado para la serie P5T0 ($\alpha = 1.1$). Ésto se atribuye al efecto de la temperatura de sustrato, que al

parecer promueve la participación del mecanismo de suavizado por difusión superficial durante el crecimiento, lo cual se manifiesta en superficies más lisas en la serie P5T6 en comparación con la serie P5T0.

La evolución de la rugosidad en función de t se aproxima a dos regiones de pendiente distinta, cada una se atribuye a diferente combinación de mecanismos de crecimiento en las películas. Ambos sistemas, P5T0 y P5T6, muestran un escalado anómalo. Según las características propias del sistema de crecimiento por PLD, el mecanismo no local que altera la evolución de la superficie y afecta los exponentes de crecimiento y rugosidad, puede ser la incidencia aleatoria o efecto del sombreado, el cual propicia la formación de una estructura columnar. Ésto concuerda con la estructura que se observa en la imagen de SEM de sección transversal de la Fig. 38. Sin embargo, la caracterización óptica (sección 5.3) indica que las películas poseen un alto índice de refracción, comparable con el del material en bulto, lo cual implica que las películas tienen una buena compactación o densidad, por ello se intuye que en la primera etapa del crecimiento, domina un mecanismo de difusión superficial, el cual atenúa el efecto del sombreado. Ésto se asocia a los valores relativamente pequeños de β (β_{global}), de 0.44 para P5T0 y 0.53 para P5T6, que se obtienen para los primeros tiempos de crecimiento. No obstante, después de cierto grosor, el balance entre estos dos mecanismos parece romperse y el dominio del sombreado en la morfología se vuelve evidente, generando una superficie más rugosa ($\beta \gg 0.5$). En este contexto se puede explicar el mayor índice de refracción de las películas más delgadas, según los resultados de reflectancia, pues en las primeras etapas de crecimiento se tiene una mayor participación del mecanismo de difusión, el cual propicia superficies más suaves y películas más densas.

Los valores de α y β que se obtuvieron en este trabajo son comparables con los valores que otros autores obtuvieron con el crecimiento por erosión iónica, en el que $\alpha = 1.6$ y $\beta = 0.56$ para películas de aluminio sobre Si (100) [91]. También son comparables con los valores de $\alpha = 1.15$, 1.89 y $\beta = 0.45$, 0.32 para el crecimiento por PE-CVD de películas de TiO₂ [96], y con $\alpha = 1.3$ y $\beta = 0.57$ para películas de SiO₂ [93]. Trabajos anteriores sobre PLD reportaron un escalado anómalo del crecimiento de películas de ZnO, en el que $\beta = 1$ y 0.6 [92]. También se reportó un escalado de acuerdo a la relación Family-Vicsek, con $\alpha \approx 1$ y $\beta = 0.22$, para el crecimiento epitaxial mediante PLD de películas de ZrO₂ estabilizadas con Y [97].

6. CONCLUSIONES

Durante la realización de este trabajo se crecieron películas delgadas de Zr y ZrO₂ por medio de la técnica de ablación láser. Mediante las técnicas de caracterización realizadas *in-situ* y *ex-situ*, se determinaron las condiciones de crecimiento adecuadas para producir películas delgadas con estequiometría ZrO₂, estas condiciones son presiones de oxígeno bajas, entre 1 y 5 mTorr, y temperaturas de sustrato desde temperatura ambiente hasta 600° C.

Los estudios de RBS confirmaron que la composición elemental superficial determinada por XPS, se mantiene en todo el grosor de las películas y corresponde a la estequiometría ZrO₂, para los casos de las películas depositadas con presión de oxígeno de 1 y 5 mTorr.

Las propiedades ópticas de las películas de Zr y ZrO₂ se obtuvieron en un amplio intervalo de energía, de 1.5 a 100 eV, por medio de REELS, elipsometría y reflectancia especular. Los valores de n y k del Zr son superiores a los del ZrO₂ en el intervalo de 0 a 6 eV. En general, los resultados obtenidos mediante las tres técnicas fueron similares dentro de la ventana de comparación entre ellas (de 1.5 a 4 eV). Para las películas de ZrO₂ se obtuvo un n de 2.21, y un k alrededor de 0.02. El valor del E_g se estimó en 5 eV.

Los estudios de XRD mostraron que las películas delgadas de ZrO₂ presentan una microestructura monoclinica policristalina, la cual corresponde a la fase más estable en condiciones normales. En las películas de Zr se encontró una estructura policristalina hexagonal con picos más definidos que en las películas de ZrO₂.

El efecto del “splashing” en la superficie de las películas se logró reducir gracias a las modificaciones en la geometría del sistema, sin embargo no fue posible eliminar completamente la presencia de gotas en la superficie de las películas. Se observó mediante imágenes de SEM de la sección transversal de una película de ZrO₂, que dicha película presenta un crecimiento tipo columnar.

Del análisis de la evolución de la rugosidad de la serie P5T0, se encontró para los primeros tiempos de depósito, un régimen de crecimiento caracterizado por la presencia de mecanismos de relajación superficial que corresponden a la difusión de las partículas en la superficie, en esta

etapa se obtuvo $\beta_{global1} = 0.44$ y $\alpha = 1.1$. Para tiempo de crecimiento mayor a 1000 s se observó la presencia predominante de un efecto no local en la morfología de la superficie, el cual se atribuyó al efecto del sombreado geométrico, el cual generó el aumento en la rugosidad y en el exponente de crecimiento, $\beta_{global2} = 1.91$. El efecto del sombreado geométrico en este sistema aparentemente tiene más importancia a escalas relativamente pequeñas, pues a partir de una escala ~ 890 nm se encontró un $\alpha = 0.22$.

Para la serie P5T6 se obtuvo $\beta_{global1} = 0.53$ y $\alpha = 0.87$ en los primeros tiempos de crecimiento. El menor valor de estos exponentes en comparación con la serie P5T0, se atribuye a la mayor participación de los mecanismos de relajación superficial promovida por la mayor temperatura de sustrato utilizada durante el crecimiento de las películas de esta serie.

Ambas series P5T0 y P5T6 presentaron un escalado anómalo, el cual se atribuyó a la presencia del mecanismo no local del sombreado geométrico. Este mecanismo explica la formación de la estructura columnar observada en la imagen de SEM de sección.

De los resultados del análisis de la evolución de la rugosidad, en conjunto con los resultados de reflectancia, se deduce que en el crecimiento por ablación láser, el efecto del sombreado y el mecanismo de difusión superficial tienen un papel importante en el crecimiento de las películas, mientras que el efecto del sombreado produce una estructura columnar, el mecanismo de difusión favorece la formación de películas compactas y de alto índice de refracción.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Shin'ichi Matsumoto, *Catalysis Today*, Vol. 90 (2004), Págs. 183–190.
- [2] E. Bekyarova, P. Fornasiero, J. Kasøpar, M. Graziani, *Catalysis Today*, Vol. 45 (1998), Págs 179-183.
- [3] I. A. Fisher, A. T. Bell, *Journal of Catalysis*, Vol. 178 (1998), Págs. 153–173.
- [4] Y. Usamia, K. Kagawaa, M. Kawazoea, Y. Matsumurab, H. Sakuraib, M. Haruta, *Ap. Catalysis A: General*, Vol. 171 (1998), Págs. 123-130.
- [5] S. Sugiyama, K. Shimodan, H. Hayashi, N. Shigemoto, K. Miyaura, K. Saitoh, J.B. Moffat, *Journal of Catalysis*, Vol. 141 (1993), Págs. 276-286.
- [6] B. Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 365 (2004), Págs. 266–270.
- [7] M. Szutkowskaa, M. Boniecki, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 175 (2006), Págs 416-420.
- [8] A.M. Guo, S.R. Li, J. Guo, P.H. Li, Q.F. Ding, K.M. Wu, X.L. He, *Materials Characterization*, Vol. 59, Issue 2 (Febrero 2008), Págs. 134-139.
- [9] G. A. Gogotsi, E. E. Lamonova, Yu. A. Furmanov and I. M. Savitskaya, *Ceramics International*, Vol. 20, Issue 5 (1994), Págs. 343-348.
- [10] Wolfram Höland, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 219 (1997), Págs. 192-197.
- [11] S. Zonga, Y. Caoc, Y. Zhouc, H. Ju, *Analytica Chimica, Acta* 582 (2007), Págs. 361–366.
- [12] Guixia Wang, Haiyun Lu, Naifei Hu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 599 (2007), Págs. 91–99.
- [13] Q. Zhang, J. Shen, J. Wang, G. Wu, L. Chen, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 2 (2000), Págs. 319–323.
- [14] S. Chatterjeea, S.K. Samantaa, H.D. Banerjeeb, C.K. Maitia, *Thin Solid Films*, Vol. 422 (2002), Págs. 33–38.
- [15] H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, Vol. 1, Issues 3-4 (Agosto 1980), Págs. 319-326.
- [16] J. Riegel, H. Neumann and H. -M. Wiedenmann, *Solid State Ionics*, Vol. 152-153 (Diciembre 2002), Págs. 783-800.
- [17] Limin Tong, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 217, Issue 3 (Agosto 2000), Págs. 281-286.
- [18] I. M. Asher, B. Papanicolaou, E. Anastassakis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 37, Issue 2 (1976), Págs. 221-225

- [19] P. Salas, E. De la Rosa-Cruz, L. A. Diaz-Torres, V. M. Castaño, R. Meléndrez and M. Barboza-Flores, *Radiation Measurements*, Vol. 37, Issue 2 (Abril 2003), Págs. 187-190.
- [20] E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, D. Mendoza, J.M. Hernandez, V.M. Castano, *Optical Materials*, Vol. 19 (2002), Págs. 195–199.
- [21] Amitava Patra, *Chemical Physics Letters*, Vol. 387 (2004), Págs. 35–39.
- [22] S. Bucella, P. Riello, B.F. Scremin, P. Calvelli, R. Polloni, A. Speghini, M. Bettinelli, A. Benedetti, *Optical Materials*, Vol. 27 (2004), Págs. 249–255.
- [23] M. Balog, M. Schieber, S. Patai, M. Michman, *Thin Solid Films*, Vol. 47 (1977), Págs. 109-120.
- [24] Y. Takahashi, T. Kawae, M. Nasu, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 74, Issue 2 (Febrero-Marzo 1986), Págs 409-415.
- [25] E. Fredriksson, K. Forsgren, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 88, Issues 1-3 (Enero 1997), Págs. 255-263.
- [26] J. J. Yu, I. W. Boyd, *Applied Surface Science*, Vol. 208-209 (Marzo 2003), Págs 374-377.
- [27] K. Itoh, O. Matsumoto, *Thin Solid Films*, Vol. 345, Issue 1 (Mayo 1999), Págs. 29-33.
- [28] E. W. Kreutz, M. Alunovic, A. Voss, W. Pfleging, H. Sung and D. A. Wesner, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 68-69 (Diciembre 1994), Págs. 238-243.
- [29] M. Jelínek, T. Dostálová, Z. Teuberová, M. Seydlová, P. Mašínová, T. Kocourek, W. Mróz, A. Prokopiuk and K. Smetana, *Biomolecular Engineering*, Vol. 24, Issue 1 (Febrero 2007), Págs. 103-106.
- [30] S. Zhao, F. Ma, K.W. Xu, H.F. Liang, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 453 (2008), Págs. 453–457.
- [31] T. Jung y A. Westphal, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 140 (Julio 1991), Págs. 528-533.
- [32] P. Meisterjahn, H. W. Hoppe, J. W. Schultze, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 217, Issue 1 (Enero 1987), Págs. 159-185.
- [33] K. O. Axelsson, K. E. Keck, B. Kasemo, *Surface Science*, Vol. 164, No. 1 (Dic 1985), Págs. 109-126.
- [34] Yun Yu, Xiaoping Wang, Yunzhen Cao, Xingfang Hu, *Applied Surface Science*, Vol. 172, Issues 3-4 (Marzo 2001), Págs 260-264.
- [35] C. Morterra, G. Cerrato, L. Ferroni, A. Negro L. Montanaro, *Applied Surface Science*, Vol. 65-66 (Marzo 1993), Págs. 257-264.
- [36] L.Q. Zhu, Q. Fang, G. He, M. Liu, X.X. Xu, L.D. Zhang, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 9 (2006), Págs. 1025–1030.
- [37] A. Kikas, J. Aarik, V. Kisand, K. Kooser, T. Kõõs, H. Mändar, T. Uustare, R. Rammulaa, V. Sammelselg, I. Martinson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* Vol. 156-158 (May 2007), Págs. 303-306.
- [38] G. Marletta and S. Pignataro, *Chemical Physics Letters*, Vol. 124, Issue 5 (Marzo 1986), Págs. 414-419.

- [39] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, C. Coddet, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 9 (2006), Págs. 1006–1013.
- [40] L.K. Dash, F. Bruneval, V. Trinite, N. Vast, L. Reining, *Computational Materials Science*, Vol. 38 (2007), Págs. 482–493.
- [41] F. Family y T. Vicsek, *Journal of Physics A: Mathematical and General*, Vol. 18 (1985), Págs. L75-L81; F. Family, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 168 (1990), 561-580.
- [42] H.M. Smith y A.F. Turner, *Applied Optics*, Vol. 4, Issue 1 (1965), Pág. 147-148.
- [43] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shareen, N. Jiswari, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M.Croft, *Applied Physics Letters*, Vol. 51, Issue 8 (1987), Pág. 619-621.
- [44] S. Fähler, H.-U. Krebs, *Applied Surface Science*, Vol. 96-98 (1996), Págs. 61-65.
- [45] R.K. Singh and J. Narayan, *Physical Review B*, Vol. 41, Issue 13 (1990), Pág. 8843-8859.
- [46] H.U. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Súske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Störmer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko y M. Buback, *Advances in Solid State Physics*, Vol. 43, 2003, Págs. 101-107 (505–517).
- [47] R.K. Singh, *Materials Science and Engineering*, Vol. B45 (1997), Págs. 180-185.
- [48] S. Fähler, M. Störmer, H.U. Krebs, *Applied Surface Science*, Vol. 109-110 (1997), Págs. 433–436.
- [49] R.K. Singh, D. Bhattacharya y I. Narayan, *Applied Physics Letters*, Vol. 57, Issue 19 (1990), Págs. 2022-2024.
- [50] E.C. Samano, R. Machorro, G. Soto, L. Cota-Araiza, *Applied Surface Science*, Vol. 127-129 (1998), Pág. 1005-1010.
- [51] J. S.Walls y R. Smith, *Surface Science Techniques*, Elsevier Science Ltd. 1994.
- [52] M. Repoux, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 8, Issue 12 (1992), Págs. 567- 570
- [53] R. F. Reilman, A. Msezane y S. T. Manson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 8 (1976), Págs. 389-394.
- [54] Kenji Kimura, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), Págs. 12809–12823. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000
- [55] Matej Mayer (2007), <http://www.rzg.mpg.de/~mam/index.html>
- [56] Shouleh Nikzad, Selmer S. Wong, Channing C. Ahn, Aimee L. Smith and Harry A. Atwater *Applied Physics Letters*, Vol. 63, Issue 10 (1993), Págs. 1414-1416.
- [57] F. Yubero, S. Tougaard, *Physical Review B*, Vol. 46, Iss.4, (1992), Págs. 2486–2497.
- [58] S. Tougaard, I. Chorkendorff, *Physical Review B*, Vol. 35, Iss. 13 (1987), Págs. 6570-6577.
- [59] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press, 1999, Pág. 38
- [60] P.D.T. Huibers y D.O. Shah, *Langmuir*, Vol. 13, No. 22 (1997), Págs. 5995-5998.

- [61] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, 2007, Págs. 13-87.
- [62] A. Haapalinna, F. Manoochchri, E. Ikonen, *Analytica Chimica Acta* 380 (1999), Págs. 317-325.
- [63] J.A. Woollam Co., Inc., http://www.jawoollam.com/tutorial_1.html
- [64] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978, Págs. 81-106.
- [65] M.M. Woolfson, *An Introduction to X-Ray Crystallography*, 2^a ed., Cambridge University Press, 1997, Págs. 50-74.
- [66] Chuck Mooney, Analytical Instrumentation Facility of North Carolina State University, <http://www.ncsu.edu/aif/SPM/AFM%20Tutorial.pdf>.
- [67] Hong-Qiang Li, 1997, <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/details.htm>
- [68] I. Horcas et al. *Review of Scientific Instrumentation*, Vol. 78, Iss. 1 (2007), Págs. 013705 (1-8).
- [69] Robert Edward Lee, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, PTR Prentice Hall, 1993, Págs 2-148.
- [70] Stanley L. Flegler, John W. Heckman, Karen L. Klomparens, *Scanning and Transmission Electron Microscopy An Introduction*, Oxford University Press, 1993, Págs. 13-73.
- [71] A.L.Barabási y H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, 1995.
- [72] M. Kardar, G. Parisi y Y.-C. Khang, *Physical Review Letters*, Vol. 56, No. 9 (1986), Págs. 889-892.
- [73] S. Das Sarma y P. Tamborenea, *Physical Review Letters*, Vol. 66, No.3 (1991), Págs. 325-328.
- [74] Z.W. Lai y S. Das Sarma, *Physical Review Letters*, Vol. 66, No. 18 (1991), Págs. 2348-2351.
- [75] N. M. Hasan, J. J. Mallet, S. G. dos Santos Filho, A. A. Pasa y W. Schwarzacher, *Physical Review B*, Vol. 67 (2003), 081401.
- [76] A. E. Lita y J. A. Sanchez Jr., *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), 7692.
- [77] G. W. Collins, S. A. Letts, E. M. Fearon, R. L. McEachern y T. P. Bernat, *Physical Review Letters*, Vol. 73, No. 5 (1994), Págs. 708-711.
- [78] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, F. Yubero, A.R. Gonzalez-Elipe, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200 (2005), Págs. 881– 885.
- [79] F. Ojeda, R. Cuerno, R. Salvarezza y L. Vázquez, *Physical Review Letters*, Vol. 84, No. 14 (2000), Págs. 3125-3128.
- [80] K.P.S.S. Hembram, G. Dutta, U. V. Waghmare, G. M. Rao, *Physica B*, Vol. 399 (2007), Págs. 21–26.
- [81] N.L. Zhang, Z.T. Song, Q. Wan, Q.W. Shen, C.L. Lin, *Applied Surface Science*, Vol. 202 (2002), Págs. 126–130.

- [82] M. Matsuoka, S. Isotani, J.F.D. Chubaci, S. Miyake, Y. Setsuhara, K. Ogata, N. Kuratani, *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, No. 6 (2000), Págs. 3773-3775.
- [83] S. Venkataraj, O. Kappertz, H. Weis, R. Drese, R. Jayavel, M. Wuttig, *Journal of Applied Physics*, Vol. 92, No. 7 (2002), Págs. 3599-3607.
- [84] Z. W. Zhao, B. K. Tay, G. Q. Yu y S. P. Lau, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15 (2003), Pág. 7707-7715.
- [85] Edward E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids III*, Academic Press, 1998.
- [86] J.P. Riviere, S. Harel, P. Guerin, A. Straboni, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 84 (1996), Págs. 470-475.
- [87] L. Liang, Y. Xu, L. Zhang, Y. Sheng, D. Wu, Y. Sun, *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 24, No. 5 (2007), 1066-1074.
- [88] L.O. Prieto-Lopez, F. Yubero, R. Machorro, W. de la Cruz, *Microelectronics Journal*, Vol. 39 (2008), Págs. 1371-1373.
- [89] G.L.N. Reddy, J.V. Ramana, Sanjiv Kumar, S. Vikram Kumar, V.S. Raju, *Applied Surface Science*, Vol. 253 (2007), Págs. 7230-7237.
- [90] S. Huo y W. Schwarzacher, *Physical Review Letters*, Vol. 86 (2001), Págs. 256-259.
- [91] T. Fu y Y.G. Shen, *Physica B*, Vol. 403 (2008), Págs. 2306-2311.
- [92] E. Vasco, C. Zaldo y L. Vázquez, *Journal of Physics B: Condensed Matter*, Vol. 13 (2001), Págs. L663-L672.
- [93] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, A. Barranco, y A. R. González-Elipe, *Physical Review Letters*, Vol. 96 (2006), 236101.
- [94] C. Roland y H. Guo, *Physical Review Letters*, Vol. 66 (1991), No. 16, 2104.
- [95] J. Gu, Y. Zhou, M. Zhu, F. Liu, J. Liu, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 285 (2005), Págs. 491-498.
- [96] A. Borrás, A. Yanguas-Gil, A. Barranco, J. Cotrino y A. R. González-Elipe, *Physical Review B*, Vol. 76 (2007), 235303.
- [97] E. Vasco y C. Zaldo, *Journal of Physics B: Condensed Matter*, Vol. 16 (2004), Págs. 8201-8211.



Optical properties of Zr and ZrO₂ films deposited by laser ablation

L.O. Prieto-López^{a,*}, F. Yubero^b, R. Machorro^a, W. De La Cruz^a

^aCentro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, B.C., México

^bInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-Univ. Sevilla), Avda. Amrico Vesputio 49, 41092 Sevilla, Spain

Available online 14 March 2008

Abstract

Optical properties of Zr and ZrO₂ films in the energy range from 1.5 to 100 eV were obtained by quantitative analysis of reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) and ellipsometry. The films were prepared on (1 1 1) silicon substrates by reactive laser ablation using a zirconium target. For the growth of ZrO₂ films a pressure of 5 mTorr of oxygen in the growth chamber was used. The substrate temperature during deposition was 400 °C. The deposits were studied *ex situ* by X-ray diffraction (XRD) and *in situ* by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and REELS. The ZrO₂ films were found to be polycrystalline with monoclinic structure. The XPS results showed that the oxygen pressure used is the optimal control to produce ZrO₂ films by laser ablation. A gap of 5 eV for the ZrO₂ film was measured by REELS.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

PACS: 78.20.Ci

Keywords: ZrO₂; PLD; REELS

1. Introduction

Recently, the optical properties of ZrO₂ thin films, in particular its high dielectric constant (~25) and low leakage current, have received special attention since they propose it like a candidate to replace the silicon dioxide as the dielectric gate in transistors [1]. Some other applications of ZrO₂ thin films in the optical field are in broadband interference filters, optical and protective coatings, etc. The optical properties of ZrO₂ thin films have been broadly studied. The most popular techniques for optical analysis are ellipsometry, transmittance, reflectance, absorption and lately EELS. In this work it is presented a comparison between the optical data obtained with traditional techniques of analysis as ellipsometry and specular reflectance, and a novel procedure [2] to obtain optical data based in reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) measurements. With this technique is possible to calculate the refractive index and

extinction coefficient values in a wide energy range between 3 and 100 eV.

2. Experimental

Zirconium dioxide thin films were grown on Si (1 1 1) in a standard PLD equipment, using a 99.8% purity Zr target and a KrF excimer laser (Lambda Physics 200) with $\lambda = 248$ nm operated at a frequency of 10 Hz. Metallic Zr thin films were deposited with setting conditions of room temperature and UHV of 10⁻⁹ Torr in the growth chamber. For ZrO₂ thin films deposition, substrate temperature was set at 400 °C and the oxygen pressure in growth chamber was fixed at 5 mTorr. To ensure the ZrO₂ stoichiometry of the as deposited films X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were done *in situ* using an Al K α radiation and MAC-3 electron analyzer. REELS spectra were obtained within the same system, the experiment was carried out for three different primary energies: 500, 1000 and 2000 eV. X-ray diffraction (XRD), ellipsometry and reflectance measurements were realized in *ex situ* mode. A spectroscopic

*Corresponding author.

E-mail address: lprieto@ccmc.unam.mx (L.O. Prieto-López).

ellipsometer (Woollam M44) was used within a spectral range from 1.5 to 4.5 eV at an incident angle of 70°. Specular reflectance spectra were collected in the range

between 400 and 1100 nm with a Fourier Transform spectrophotometer (Bruker IFS-66) coupled to an optical microscope.

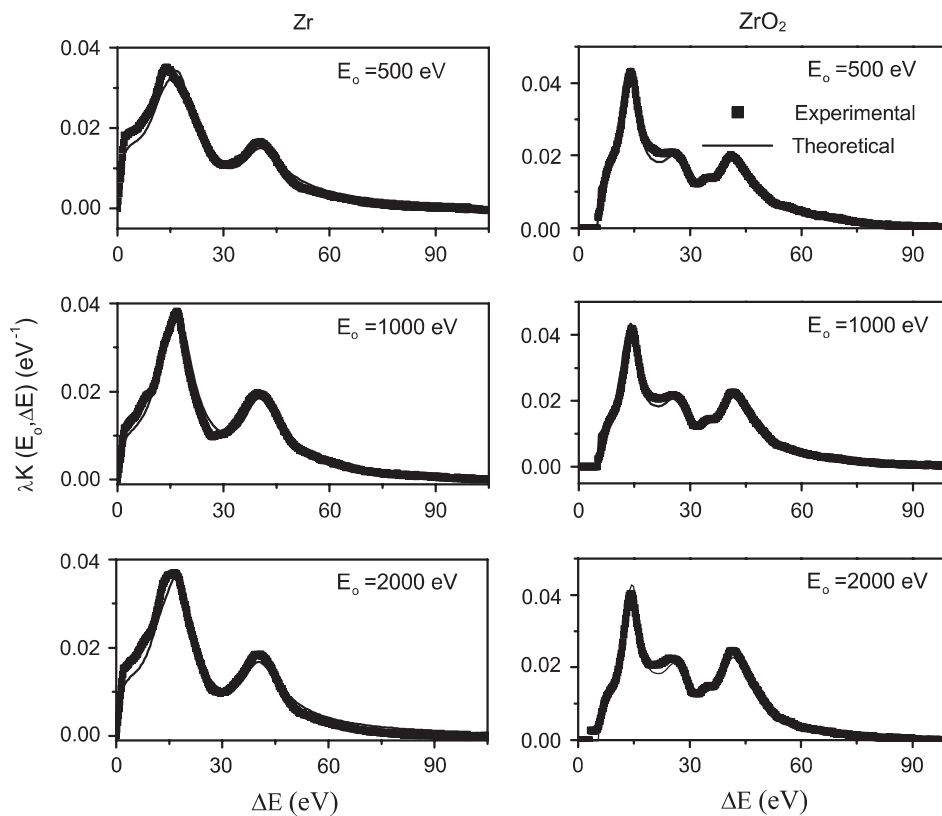


Fig. 1. Experimental and theoretical λK obtained for Zr and ZrO_2 thin films using three primary energies: 500, 1000 and 2000 eV.

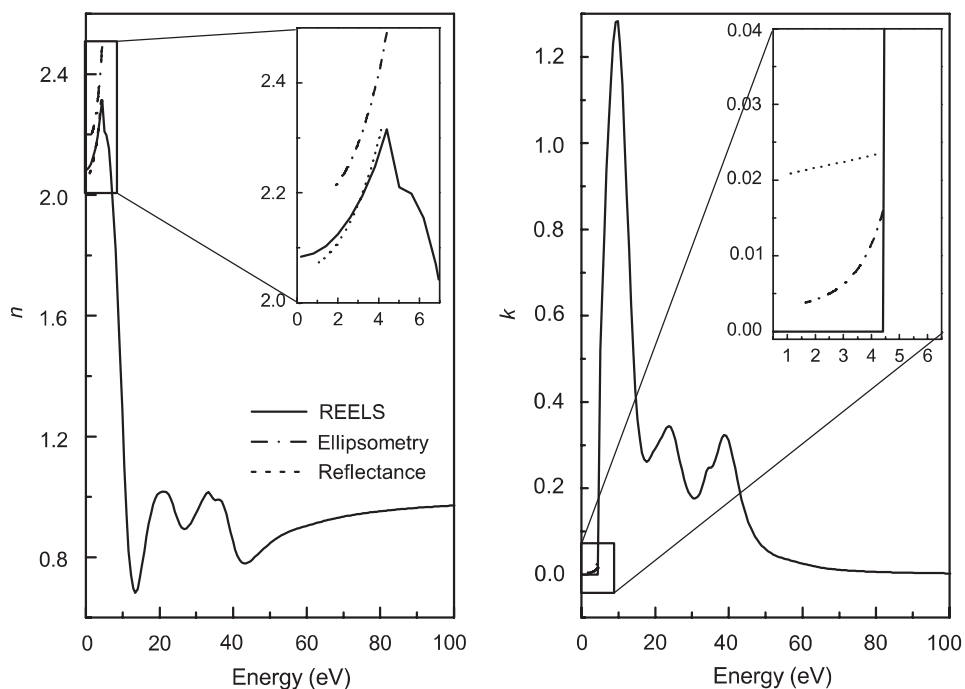


Fig. 2. n and k data obtained with REELS, ellipsometry and specular reflectance for ZrO_2 thin films.

3. Results and discussions

The elemental composition estimated by XPS confirmed a ZrO_2 stoichiometry. XRD diffraction patterns of ZrO_2 thin films revealed a monoclinic structure while Zr films shown a hexagonal structure (these graphs are not presented in this work). Energy band gap of ZrO_2 thin films was estimated to be approximately 5 eV from REELS measurement. The experimental inelastic electron scattering cross-section (K) for ZrO_2 and Zr thin films was obtained from REELS spectra. These results are shown in the form of λK (where λ is the inelastic mean free path for electrons of certain energy) in Fig. 1 along with the theoretical inelastic electron scattering cross-section (K_{th}) calculated according to the procedure described in Ref. [2]. This figure reveals a good match between λK and λK_{th} . Therefore the resulting ELF's from simulating experimental REELS spectra used to calculate K_{th} are adequate. Refraction index (n) and extinction coefficient (k) of ZrO_2 thin films are shown in Fig. 2. This figure displays a comparison between n and k values obtained by REELS, ellipsometry and specular reflectance. It is observed that the ellipsometry results follows the same tendency of REELS results curve although numeric values are rather different. On the other hand, specular reflectance results match with ellipsometry and REELS results.

4. Conclusions

Thin films of ZrO_2 and Zr were obtained by PLD technique. The optical properties of ZrO_2 and Zr thin films were obtained for an energy range of 1.5–100 eV by means of REELS, ellipsometry and specular reflectance measurements. The results obtained for n with ellipsometry, reflectance and REELS tend to be similar, nonetheless k values obtained with the three methods are different among them.

Acknowledgments

The authors would like to thank for the technical support to E. Aparicio, I. Gradilla, J. Díaz, P. Casillas, J. Peralta and M. Sainz in CCMC-UNAM and to S. Colodrero and V. Rico in ICMSE. This work was partially support by Project DGAPA IN120206.

References

- [1] S. Ferrari, D.T. Dekadjevi, S. Spiga, G. Tallarida, C. Wiemer, M. Fanciulli, *J. Non-Crystalline Solids* 303 (1) (2002) 29–34.
- [2] F. Yubero, S. Tougaard, *Phys. Rev. B* 46 (4) (1992) 2486–2497.